



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

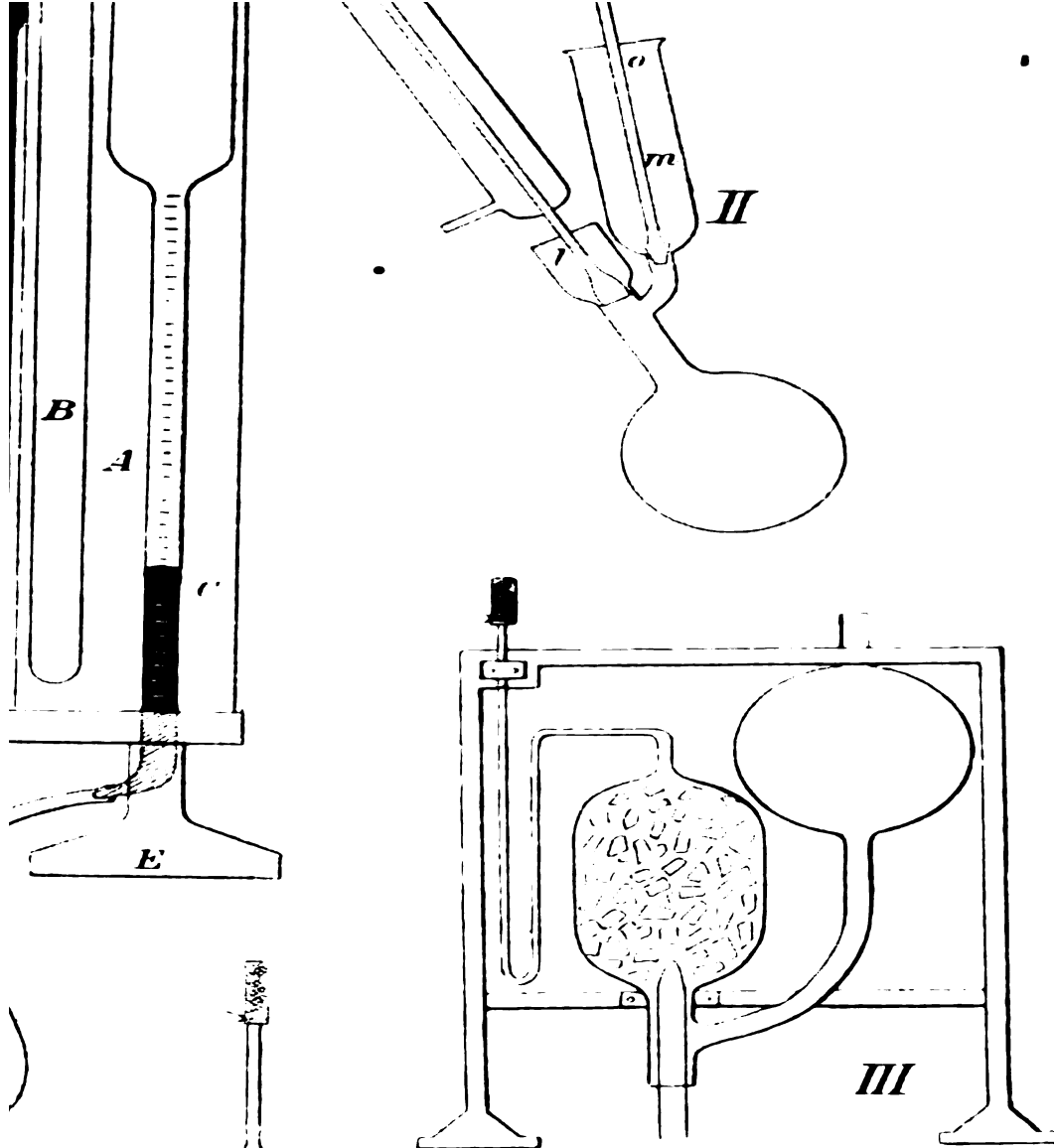


Fig. 3.

Zeitschrift für anorganische und
allgemeine Chemie

Sci 1285.170

Bound
AUG 25 1899



Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

EDWIN CONANT,

(Class of 1829).

This fund is \$28,000, and of its income one quarter shall be spent for books and three quarters be used for the general purposes of the Library. — *Vote of the President and Fellows, May 28, 1892.*

Received

SCIENCE CENTER LIBRARY

②

Zeitschrift für **Anorganische Chemie.**

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHELM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopen-
hagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia,
D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NEERNST-Göttingen,
L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-
Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-
Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London, A. WERNER-
Zürich, CL. WINKLER-Freiburg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz
in Zürich

und

F. W. Küster
in Breslau.

Neunzehnter Band.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1899.

$\frac{4\frac{3}{10}}{6}$

Rechnung

4 Feb. - 3 Mar. 1899.

Compte rendu

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

	Seite
P. MELIKOFF, Die Schlammvulkane von Achtala	1
P. MELIKOFF und W. KRSCHSCHANOWSKY, Chemische Analyse des Meteoriten von Migheja	11
GUNNER JÖRGENSEN, Einige jodometrische Untersuchungen	18 —
H. N. STOKES, Über die Metaphosphinsäuren. III.	36
HEINRICH PETERSON, Volumetrische Bestimmung des Goldes und Platins .	59
P. MENGEL, Über die Trennung des Cers von Lanthan und Didym und seine quantitative Bestimmung in Gemischen mit letzteren	67
S. M. JÖRGENSEN, Zur Darstellung der Kobaltammoniaksalze	78
F. W. KÜSTER, Über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen. I. Mitteilung	81 —
F. W. KÜSTER und A. THIEL, Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen	97
A. HANTSCH, Über Silberdisulfid	104
— — Bemerkung über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen	106
S. M. JÖRGENSEN, Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. XI. Mitteilung	109
ALFRED WERNER, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XV. Abhandlung: Über Chlorosalze	158
L. M. DENNIS und C. G. HOPKINS, Die bestimmung von Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff durch Verbrennung. Mit 2 Figuren im Text . .	179 —
CLAUDE F. WALKER und DAVID H. N. GILLESPIE, Die Anwendung des Jods bei der Analyse der Alkalien und Säuren	194
A. PICCINI, Über die Vanadinverbindungen von der Form VX_3	204
VINCENT CZEPINSKI, Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle. Mit 7 Figuren im Text	208
RICHARD LORENZ, Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle	288

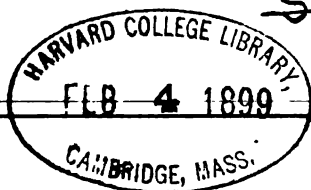
	Seite
A. PICCINI, Das periodische System der Elemente von MENDELEJEFF und die neuen Bestandteile der atmosphärischen Luft	295
E. POLIDORI, Über das Hydrat des Titantrichlorids	306
A. CIOCI, Über Sulfocyanodoppelsalze des Vanadins mit Alkalimetalle . .	308
PAUL BERGSÖE, Baryumplatincyänür und iridiumfreies Platin	318
Ergänzung zum Verzeichnis der Veröffentlichung von GERHARD KRÜSS .	327
MAX GRÖGER, Über rotes Kaliumkupferchlorid	328
OT. ŠULC, Die Verflüchtigung des Osmiums als OsO ₄ im Luft- oder Sauerstoffstrom	332
N. S. KURNAKOW und A. A. SEMENTSCHENKO, Über ein Hydrat des Lithiumbromocuprits	335
H. C. JONES, Notiz über das Atomgewicht von Praseodym und Neodym .	339
G. MARCHETTI, Über das hydrierte blaue Molybdänoxyd	390
A. PICCINI und N. BRIZZI, Über neue dem Sesquioxid entsprechende Vanadinverbindungen	394
P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY, Die Salze der Pyropervanadinsäure und die Konstitution der übersauren Salze	405
F. A. GOOCH und LOUIS CLEVELAND JONES, Die Bestimmung der Borsäure	417
JULIUS WAGNER, Über die Titerstellung in der Jodometrie	427
G. LUNGE, Zur Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen	454
HERMANN METZKE, Über einige Arsenate des Eisenoxys	457

Referate.

Referate	342
--------------------	-----

Bücherschau	291
-----------------------	-----

Band XIX.



Sci. 1285.170

Heft 1.

Zeitschrift

bst

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-
Göttingen, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS
ROOPEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SHUBERT-Hannover,
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,
A. WERNER-Zürich, O. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**
in Zürich in Breslau.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 23. December 1898.

An die Leser!

Mit Beginn des 19. Bandes tritt Herr Professor Dr. F. W. Küster in die Redaktion der Zeitschrift für anorganische Chemie ein. — Der Referaten-Teil erleidet eine Umgestaltung dahin, dass statt der bisherigen Referate und Übersichten künftig eine umfassende Bibliographie der einschlägigen Litteratur, beginnend mit den Veröffentlichungen des Jahres 1899, gegeben werden soll. Eine besondere Berichterstattung über wichtigere Arbeiten ist dabei vorgesehen.

Die Leitung des so umgestalteten Referaten-Teils hat Herr Prof. Dr. Küster übernommen.

Adressen der Redaktion:

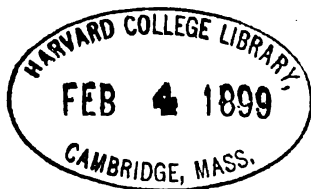
f. Originalabhandlungen: Prof. Dr. Richard Lorenz in Zürich, Polytechnikum;
für den Referaten-Teil: Prof. Dr. F. W. Küster in Breslau, Königsplatz 3^b.

Inhalt.

	Seite
P. Melikoff, Die Schlammvulkane von Ahtala.	1
P. Melikoff und W. Krschischanowsky, Chemische Analyse des Meteoriten von Migheja	11
Gunner Jörgensen, Einige jodometrische Untersuchungen	18
H. N. Stokes, Über die Metaphosphorsäuren. III.	86
Heinrich Peterson, Volumetrische Bestimmung des Goldes und Platins	59
P. Mengel, Über die Trennung des Cers von Lanthan und Didym und seine quantitative Bestimmung in Gemischen mit letzteren	67
S. M. Jörgensen, Zur Darstellung der Kobaltammoniumsake	78
F. W. Küster, Über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen. I. Mitteilung	81
F. W. Küster und A. Thiel, Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.	97
A. Hantzsch, Über Silberdisulfid	104
A. Hantzsch, Bemerkung über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen	106

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- F. A. Gooch u. L. C. Jones, Über die Bestimmung der Borsäure. (9. Dezbr. 1898.)
Julius Wagner, Über die Titerstellung in der Jodometrie. (18. Dezember 1898.)
A. Piccini, Über den Alaun des Mangans und Calciums. (16. Dezbr. 1898.)
-



General fund

Die Schlammvulkane von Ahtala.

Von

P. MELIKOFF.

In Transkaukasien, vom Schwarzen Meere angefangen und bis zum Kaspischen sich erstreckend sind hier und da Schlammvulkane zerstreut, welche sich sowohl bei den Fundorten von Naphta befinden, als auch an Stellen, wo gar kein Naphta gewonnen wird.

Die Auswurfsprodukte eines dieser Vulkane, des von Ahtala, welcher 20 km Nordwest von der Stadt Signaki entfernt ist, habe ich einer chemischen Analyse unterworfen. Dieser Vulkan nimmt einen Raum von 5—6 ha ein, welcher mit einer aschgrauen Masse bedeckt ist.

Auf dieser verhältnismäßig geringen Fläche erheben sich einige niedrige kegelförmige Anstülpungen erloschener oder erlöschender Vulkane, aus welchen von Zeit zu Zeit Gase entwickelt werden; zwischen diesen Vulkanen befindet sich nur einer in thätigem Zustande und aus seinem Krater, welcher im Durchschnitt gegen 3 m breit ist, wird eine schlammige, halbflüssige Masse ausgeworfen, durch welche sich langsam gasförmige Produkte Bahn brechen. Die Temperatur dieser Masse beträgt etwa 22° C.

Das Auswurfsprodukt dieses Schlammvulkanes ist dunkelgrau und besteht aus einem Gemisch von Wasser und festen Körpern, darunter vorwiegend plastischer Thon. Nachdem die Masse sich abgesetzt, wurde eine opalisierte Flüssigkeit abgegossen; welche Naphtageruch besaß und alkalische Reaktion zeigte. Nach dem Filtrieren durch ein trockenes Filter wurde eine vollständig durchsichtige Flüssigkeit erhalten, etwa 400 g, welche schwach gelblich gefärbt war. Das spezifische Gewicht dieser Flüssigkeit bei $t^0 = 17.5^{\circ} \text{ C.}$ war = 1.015.

Die Analyse der Flüssigkeit.

100 g Flüssigkeit gaben nach dem Abdampfen und Trocknen bei 120° C. einen Rückstand von 1.9982.

Auf 100 Gewichtsteile Wasser kommen:

SiO ₂ . . .	0.00118 ‰	Br . . .	0.00583 ‰	Na . . .	0.76026 ‰
SO ₂ . . .	0.00203 „	J . . .	0.001356 „	K . . .	0.01518 „
CO ₂ . . .	0.0889 „	CaO . . .	0.0035 „	Li . . .	0.00014 „
Cl . . .	0.0676 „	MgO . . .	0.0118 „		

Bei der Verteilung der Basen und Säuren unter einander habe ich angenommen, daß die erdalkalischen Metalle im Wasser in der Gestalt von Bikarbonaten vorhanden seien, deshalb wurde von der ganzen anwesenden Menge Kohlensäure die Menge abgezogen, welche zur Bildung der kohlensauen Salze von Calcium und Magnesium notwendig ist; der andere Teil der Kohlensäure wurde aber dem Natrium zur Bildung des Natriumkarbonats hinzugerechnet. Die Schwefelsäure wurde zum Natrium hinzugerechnet und in Form eines Sulfates bestimmt. Jod und Brom wurden zum Natrium hinzugerechnet und als Brom- und Jodnatrium berechnet. Kalium und Lithium sind in Form von Chlorverbindungen berechnet, der Überrest von Chlor zum Natrium hinzugerechnet und in Form von NaCl berechnet.

Bei solcher Verteilung der Basen und Säuren bleibt ein geringer Überschufs von Natrium (0.0022 g) übrig, welcher zu den organischen Säuren, welche sich im Wasser befinden, zugefügt werden muß. Hieraus ergibt sich folgendes Bild der Verteilung der Salze.

Auf 100 Gewichtsteile Wasser kommen:

Na ₂ CO . . .	0.1763 ‰
CaCO ₂ . . .	0.00525 „
MgCO ₂ . . .	0.02478 „
Na ₂ SO ₄ . . .	0.0036 „
NaCl . . .	1.73295 „
NaBr . . .	0.00751 „
NaJ . . .	0.0016 „
KCl . . .	0.029 „
LiCl . . .	0.00085 „
	1.98184 ‰

Außer den genannten Substanzen sind im untersuchten Wasser noch flüchtige organische Säuren enthalten, welche nach der Zer-

setzung ihrer Salze durch Schwefelsäure und mit Wasserdampf abdestilliert, ein opalisierendes saures Destillat mit dem Geruche von Buttersäure bilden.

Der Bestand der Salzmasse des Wassers des Achtalischen Vulkanes erinnert an das Wasser anderer kaukasischer Schlammvulkane, welche ausführlich durch A. POTYLITZYN untersucht worden sind.¹ Sämtlich enthalten sie hauptsächlich NaCl, alle sind sie mehr oder weniger an Brom- und Jodmetallen reich und schliesslich zeigen sie alle eine alkalische Reaktion und enthalten Soda in sich.

Wie man aus der angegebenen Analyse sehen kann, enthält die Auswurfsflüssigkeit des Vulkanes eine bedeutende Menge Soda.

Ich habe mir vorgenommen, die Ursache zu ermitteln, welche diese Bildung von Soda hervorrufen könnte, da die in der Litteratur vorhandenen Angaben, nach meinem Dafürhalten, die Bildung desselben in der Natur zu ungenügend erklären.

Soda ist, wie bekannt, im Vergleiche zu den anderen Natriumsalzen in der Natur in geringer Menge verbreitet; es befindet sich in einigen Mineralquellen und verdankt seine Entstehung der Einwirkung von CO₂ auf Gesteine. Ausserdem befindet es sich in einigen Salzseen, ebenso wie auch im Boden und in Grundwässern, wie zum Beispiel in Ungarn und in Nordamerika.

Seine Entstehung in Seen, wie auch im Grundwasser verdankt das Soda, nach ABICH's Meinung,² dem Zersetzungs- und Oxydationsprozesse der Pflanzen, welche auf salzhaltigem Boden gedeihen und reich an Natriumsalzen sind. Nach LUNGE's³ Meinung entsteht Soda dank eines Prozesses, welcher an den LEBLANC'schen erinnert. Es sollen die Karbonate auf Sulfide einwirken, welche als Reduktionsprodukt der Sulfate entstehen, die ihrerseits als Oxydationsprodukt der Pyrite zu betrachten sind. Als besonders wahrscheinlich erweist sich die Hypothese HILGARD's,⁴ welcher annimmt, dass Soda aus der Zusammenwirkung des Calciumbikarbonats auf NaCl und Na₂SO₄ entsteht. Ihm gelang es bei der Einwirkung von Calciumbikarbonat auf Na₂SO₄ Soda zu isoliren; was die Reaktion zwischen NaCl und Na₂CO₃ betrifft, so gelang es ihm nicht, Soda zu isoliren, da solch eine Reaktion umkehrbar ist, jedenfalls aber hat

¹ Journ. russ. chem. Ges. 14, 300 und 15, 179, 388.

² Otto-Michaelis 3, 370.

³ Z. anorg. Chem. (1893) 3, 3.

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 3226.

er die alkalische Reaktion der einwirkenden Flüssigkeit nachgewiesen.

Mir scheint es, daß der größte Teil der Forscher die Wichtigkeit der physikalischen Umgebung, des Grund und Bodens, wo sich gerade die Sodabildung vollzieht, zu niedrig schätzten. Der Boden, als kolloidale Substanz, kann sich bei der Spaltung der Salze in Base und Säure beteiligen.¹ Dank der verschiedenen Absorptionsfähigkeit im Verhältnisse zu verschiedenen Salzen, kann er eines der Reaktionsprodukte aus dem Tätigkeitsfelde entfernen und dadurch die Möglichkeit einer umgekehrten Verwandlung in die Ausgangssubstanzen verhindern.

Wie bekannt, sind die kolloidalen Substanzen und Zeoliten des Bodens nach ihren physikalischen Eigenschaften den Hydraten des Aluminium- und Eisenoxyds ähnlich. Um deshalb zu untersuchen, wie die Sodabildung in der Natur vor sich geht, habe ich in das Tätigkeitsfeld der reagierenden Substanzen noch das Hydrat von Eisen- oder Aluminiumoxyd, welches bis 97 % Wasser enthielt, eingeführt.

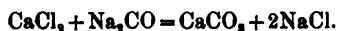
Wie HILGARD² bewies, bilden Na_2SO_4 mit CaCO_3 Soda, wobei es aus der Lösung entweder durch Alkohol, oder durch Abdampfen abgeschieden werden kann. Im letzten Falle findet keine vollständige Umwandlung in die Ausgangsprodukte statt, da auf den im festen Zustande abgesonderten Gips Soda nicht sehr energisch einwirken kann, weshalb auch eine gewisse Menge dieses Salzes frei bleibt. In Gegenwart von Eisen- oder Aluminiumhydrat geht die Reaktion der Sodabildung aus Na_2SO_4 und Calciumbikarbonat energischer vor sich, nicht nur deshalb, weil das Hydrogel einige Reaktionsprodukte aus dem Wirkungsfelde entfernen kann, sondern auch deshalb, weil das Na_2SO_4 in der Gegenwart des Hydrogels sich in NaOH und NaHSO_4 spalten kann. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man die Na_2SO_4 -Lösung mit dem Hydrat von Aluminiumoxyd vermischt, von welchen jeder einzelne Körper nicht durch Phenolphthalein gefärbt wird, während bei der Vermischung hingegen eine deutlich alkalische Reaktion eintritt. Zur Herstellung von Soda wurden 100 g Eisenoxydhydrat genommen und dazu 100 cem 1 %ige Na_2SO_4 -Lösung in Calciumbikarbonat zugegossen. Nach 3—4 Tagen wurde die ganze Masse mit CO_2 gesättigt und danach filtriert. Das

¹ VAN BEMMELN, *Land. Vers.-Station* 35, 69.

² l. c.

erste Filtrat wurde in einem Wasserbade in einer Platinschale bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand einige Male in Wasser gelöst und wieder abgedampft und schließlich abfiltriert, nachdem einige Kubikcentimeter Wasser hinzugefügt worden waren. Das Filtrat reagierte schon stark alkalisch und entwickelte Kohlensäure bei der Einwirkung von Säuren; es enthielt auch keine Calciumsalze außer den schwachen Spuren, deren Vorkommen im Filtrat durch die geringe Lösbarkeit von CaCO_3 in der Lösung von Na_2SO_4 zu erklären ist. Mit den nächsten Filtraten wurde auf dieselbe Art und Weise verfahren. Wenn der trockene Rückstand nach der Bearbeitung mit Wasser nicht mehr alkalisch reagierte, dann konnte man in dem wässerigen Auszuge schon lösbare Calciumsalze (Gips) wahrnehmen. Das deutete schon darauf hin, daß sich im Filtrate vom Hydrogel zwar noch Soda befindet, daß aber in ihm die Gipslösung prevaliert, welche beim Abdampfen durch die Wirkung des Natriumkarbonats in CaCO_3 übergeht.

Die Bildung von Soda bei der gegenseitigen Einwirkung von NaCl und Calciumbikarbonat auch bei Abwesenheit des Hydrogels wurde ebenfalls durch HILGARD auf Grund des Farbenwechsels des Indikators bewiesen, obgleich es ihm auch nicht gelungen ist, Soda zu isolieren, da CaCl_2 , eines der Reaktionsprodukte, nicht durch Alkohol und nicht durch Abdampfen zu entfernen ist, und die Reaktion umkehrbar wird. Wenn man aber in das Wirkungsfeld des NaCl und Calciumbikarbonat das Hydrat von Eisen- oder Aluminiumoxyd einführt und es einige Tage reagieren läßt, so kann man nicht nur Sodabildung konstatieren, sondern eine geringe Quantität dieses Salzes isolieren. Nach der Filtration der Reaktionsprodukte reagierten die ersten Filtrate nicht auf Soda, weil die Absorptionsfähigkeit von CaCl_2 geringer als diejenige von Soda ist, besonders in Beziehung zum Eisenoxydhydrate; aber bei weiterem Durchwaschen des Niederschlages wurde im Filtrate die alkalische Reaktion immer merkbarer und verschwand nicht beim Abdampfen, obgleich auch hier die umgekehrte Reaktion teilweise stattfand, d. h. CaCl_2 sich in CaCO_3 nach folgender Gleichung verwandelte:



Da aber das Waschwasser mehr Soda als CaCl_2 enthielt, so konnte man aus dem trockenen Rückstand, welcher nach dem Abdampfen des Waschwassers erhalten war, etwas Soda gewinnen. Soda entsteht aus CaCl_2 und Na_2SO_4 nicht nur bei der Wirkung von Calcium-

karbonat, sondern auch bei der Wirkung von Ammoniumkarbonat. Ich habe Chlornatrium der Einwirkung von CO_2 und Ammoniumkarbonat in Gegenwart der Hydrate von Eisen- oder Aluminiumoxyd unterworfen. Nachdem diese Masse einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur geblieben, und von Zeit zu Zeit Kohlensäure durchgelassen war, ging ich zur Bestimmung der Soda in den Reaktionsprodukten. Da aber die Absorptionsfähigkeit des Natriumkarbonats und Chlorammoniums nicht die nämliche ist, d. h. die des Chlorammonium geringer ist, da die Reaktion eine umkehrbare und Chlorammonium und Natriumkarbonat die Anfangsprodukte geben können, so habe ich nicht gehofft, daß es mir gelingen wird, Soda schon in dem ersten Filtrate und Waschwasser anzutreffen, sondern glaubte es erst in den nächstfolgenden aufzufinden.

Das Experiment hat auch wirklich meine Vermutung bestätigt. Das erste Filtrat nach dem Abdampfen und Glühen erwies überhaupt keine alkalische Reaktion, aber in dem Maße, wie in dem Waschwasser die Chloride sich verminderten, enthielt der nach dem Abdampfen erhaltene Rückstand immer mehr und mehr Soda und entwickelte bei der Wirkung von Säuren eine reichliche Menge Kohlensäure.

Das schwefelsaure Natriumsalz bildet Soda ganz ebenso wie Chloratrium, wenn man auf dieses Salz mit Ammoniumkarbonat in Gegenwart von Hydraten einwirkt. Zur Reaktion wurden gegen 100 g Eisenoxyd oder Aluminiumoxydhydrat genommen und zu ihm 100 ccm einer Lösung, welche 1 % Na_2SO_4 und 1 % $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ enthielt, zugegossen. Durch diese Mischung wurde Kohlensäure durchgeleitet und das Ganze einige Tage aufbewahrt. Nach der Filtration der ganzen Masse wurde das Filtrat in einem Wasserbade abgedampft, wobei das ganze Ammoniumkarbonat während wiederholten Abdampfens in einer Platinschale verschwand. Der Rückstand erwies keine alkalische Reaktion, enthielt keine Soda und bestand aus schwefelsaurem Natrium und schwefelsaurem Ammonium. Ich wiederholte einige Male das Durchwaschen des Hydrates auf dem Filter und nachdem ich die Filtrate eins nach dem anderen abdampfte, entsprechend meinem Verfahren bei der Untersuchung der Reaktion zwischen NaCl und Ammoniumkarbonat, bekam ich schließlich einen trockenen Rückstand, welcher alkalisch reagierte, bei der Einwirkung von Säuren Kohlensäure entwickelte und keine ammoniakalischen Salze mehr enthielt. Der Unterschied in der Verteilung der Soda und der ammoniakalischen Salze beruht auf der Ungleichheit der Absorptionsfähigkeit des Hydrats im Verhältnisse zu diesen Salzen:

das wässerige Hydrat, in dessen Anwesenheit ich die Reaktion studierte, absorbiert reichlicher Soda, als die ammoniakalischen Salze.

Wie aus dem Angegebenen zu ersehen ist, kann sich also Soda aus den Lösungen von Na_2SO_4 oder NaCl unter Einwirkung von Ammoniumkarbonat oder Calciumbikarbonat in Gegenwart von Eisen- oder Aluminiumoxydhydrat bilden, welche nach ihren physikalischen Eigenschaften an Lehm Boden und Zeoliten erinnert.

Die Bildung von Soda in der Natur aus schwefelsaurem Natrium oder Chlornatrium und Calciumbikarbonat liegt außer jeglichem Zweifel; die Untersuchung von Sodaboden oder von Boden, welcher sodahaltige umgiebt, hat in den bisherigen Untersuchungen einen mehr oder weniger reichlichen Gehalt an Calciumkarbonat ergeben. Dieses kann sich unter der Einwirkung von CO_2 in Wasser lösen und beim Zusammentreffen mit Na_2SO_4 oder NaCl , das in salzhaltigem Boden vorhanden ist, wird Soda gebildet. Was aber den Anteil an der Sodabildung des Ammoniumkarbonates anbelangt, so scheint es mir, ist die Rolle dieser Substanz eine wichtige und kommt in Frage, soweit Ammoniumkarbonat in der Natur verbreitet ist. Ammoniumkarbonat bildet sich bei der Verwesung organischer Substanzen; Boden, welche an Humus reich sind, können als Bildungsquelle dieser Substanz dienen.

Um die Bedeutung des Ammoniumkarbonats bei der Sodabildung anzugeben, werde ich auf eine ganze Reihe von Analysen der sich herauskrystallisierten Salze im Gebiete der sogenannten alkalischen Boden von Kalifornien hinweisen,¹ in welchen neben Soda sich noch ammoniakalische Salze und eine große Menge von Nitraten befindet; diese letzteren sind unbestreitbar beim Nitrifikationsprozeß aus den ammoniakalischen Salzen hervorgegangen, welche, bevor sie sich in Nitrite und Nitrate oxydierten, noch am Prozeß der Sodabildung teilnehmen konnten. In diesem Gebiete der alkalischen Boden enthalten nicht nur die sich herauskrystallisierenden Salze ammoniakalische Salze in sich, sondern der Boden selbst; besonders solcher, welcher an Humus reich ist, enthält solch eine Menge Ammoniak, daß, nach HILGARD's Angabe, man seine Anwesenheit schon dem Geruche nach bemerken kann. Wenn sich im Boden schwefelsaures Natrium oder Chlornatrium

¹ HILGARD, *Forschungen auf dem Gebiete der Agrik. Physik* 16, 82.

befinden, und die äusseren Verhältnisse der Erhaltung der gebildeten Soda günstig sind, so kann offenbar das Ammoniumkarbonat sich auch beim Sodabilden betheiligen. So enthält also das Wasser, wie die Analyse zeigt, eine bedeutende Menge von schwefelsaurem und Chlornatrium, auf Grund deren sich Soda bilden konnte, entweder bei Wirkung von Calciumbikarbonat, oder bei der Einwirkung von Ammoniumkarbonat.

Die Analyse wird uns zeigen, daß wie im Schlamme ammoniakalische Salze vorhanden sind, so auch Calciumkarbonat.

Die mechanische Analyse des Schlammes ist in SCHÖNE's Apparat gemacht worden, wobei sich folgende Resultate ergaben:

	Durchmesser der Körner	
1. Grofskörniger Sand . .	2—0.5 mm	0.73 %
2. Mittelmäßiger „ . .	0.5—0.2 mm	1.27 „
3. Feiner „ . .	0.2—0.05 mm	6.09 „
4. Staubartiger „ . .	0.05—0.005 mm	8.28 „
5. Thonteile	0.005 mm	83.68 „

Die mikroskopische Untersuchung der Thonteile zeigte, daß sie nicht ausschliesslich aus amorphen Substanzen bestehen, sondern daß in ihnen aufser Thon und amorpher Kieselsäure auch noch feine Abbrüche von krystallinischen Körpern vorhanden sind, welche das Licht polarisieren. Diese Krystalle bestehen aus mikroskopischen Krystallen des Kalkspathes, aus Abbrüchen des Feldspathes (Orthoklas) und aus Quarz.

Die Untersuchung des grofskörnigen Sandes, welcher mit dem Apparate von SCHÖNE abgesondert wurde, erwies, daß auch dieser Sand hauptsächlich aus gröfseren Krystallen von Kalkspath, Quarz, Feldspath, sowie auch aus Magneteisen bestand.

Ich begnügte mich nicht mit der Absonderung der mechanischen Teile des Schlammes auf Grund der Gröfse ihrer Partikel, sondern schied sie auch nach ihrem spez. Gewichte aus einander. Zu diesem Zwecke wurde die Schlammmasse folgendermaßen zubereitet: zur Zerstörung der organischen Substanzen, welche die Untersuchung unter dem Mikroskope hinderten, wurde der Schlamm mit Chrom- und Schwefelsäure erwärmt, wobei auch der Kalkspath zerstört wurde, dessen Anwesenheit sonst aber wiederholt konstatiert war; nachdem wurde alles in heißem Wasser durchgewaschen, die übriggebliebene Masse mit einer Sodalösung bearbeitet und nach dem Entfernen derselben in einem Wasserbade abgetrocknet.

Der auf solche Weise erhaltene weisse Rückstand, in welchem weder organische noch Thonsubstanzen mehr vorhanden waren, wurde in einen Scheidetrichter hineingelegt und dann mittelst TOULET'scher Flüssigkeit mit dem spez. Gew. — 2.92 dunkle Krystalle abge-sondert, deren Menge sehr gering war.

Die Untersuchung dieser Krystalle in polarisiertem Lichte zeigte, daß sie aus Hornblende bestehen, deren Auslöschungswinkel verschieden war — für einige 13° , für andere 9° ; der Pleochroismus schwankte zwischen dem gelben und grünen Lichte, für andere aber zwischen dem gelben und braunen; ausser Hornblende sind in dieser Fraktion noch Krystalle des Bronzites gefunden — von bräunlicher Farbe; unter dem Mikroskope zeigen sie charakteristische Farben, nach deren Richtung der Auslöschungswinkel 0° war; in den Krystallen des Bronzites waren Einschlüsse von Magneteisen.

Nachdem die angegebene Fraktion abge-sondert war, wurde THOULE's Flüssigkeit so lange mit einer schwachen Lösung von Jodkalium vermischt, bis ihr spez. Gew. gleich 2.65 wurde. Die dabei abge-sonderte Fraktion bestand fast ausschliesslich aus Quarz, welcher den Hauptbestandteil des Sandes bildete. Die dritte Fraktion wurde in einer Flüssigkeit mit spez. Gew. 2.5—2.55 gesammelt. Diese Fraktion, wie RETGER's¹ zeigte, besteht hauptsächlich aus Orthoklas. Die Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop zeigte, daß die ganze Masse fast ausschliesslich aus Feldspath (Orthoklas) bestand, zwischen welchem sich auch Krystalle von Sanidin bemerkbar machten, welche nach dem Gesetze der Karlsbader Zwillinge gebildet sind. Trotz genauester Untersuchung liefs sich kein Plagioklas nachweisen.

Also bestehen alle starren Teile des Schlammvulkanes aus amorphem Thon, amorpher Kieselsäure, aus Quarz, Orthoklas, Sanidin, Hornblende, Bronsit des Kalkspathes und Magnetites; der petrographische Charakter des Schlammes erinnert also an den Bestand der Vulkane bei Baku, welche von SJÖGREN untersucht worden sind.²

In dem Achtalaschen Schlamm befinden sich ammoniakalische Salze. Um sie zu entdecken, nahm ich 200 g feuchten Schlammes und fügte eine KOH-Lösung hinzu. Das entwickelte Ammoniak wurde durch Salzsäure absorbiert. Nach dem Abdampfen des Über-

¹ *Neues Jahrb. Mineral.* (1895) 1, 16.

² *Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanstalt* 1887, 165.

schusses des Chlorwasserstoffes wurde Ammoniumplatinchlorid gebildet und in ihm die Ammoniakmenge bestimmt, welche in trockenem Schlamm 0.008 % beträgt. Das aus dem Schlamme gewonnene Ammoniak erwies sich als nicht rein, sondern wurde von flüchtigen Aminbasen begleitet. Die Anwesenheit der organischen Säuren in dem Wasser des Vulkanes einerseits, das Auffinden in dem Schlamme andererseits und organischer ammoniakalischer Basen und Ammoniak läßt vermuten, daß das Naphta, welches sich in diesem Vulkane befindet, seinen Ursprung organischen Überbleibseln vegetabilischer oder animalischer Natur zu verdanken hat.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1898.

Chemische Analyse des Meteoriten von Migheja.

Von

P. MELIKOFF und W. KRSCHISCHANOWSKY.

Der Meteorit von Migheja fiel am 9. Juni 1889 im Dorfe Migheja (Gouvernement Kherson, Elisabethgrader Kreis). Er bildet eine verhältnismäßig spröde, von amorpher Kohle durchdrungene Masse. Bei Berührung mit Gegenständen hinterläßt der Meteorit auf ihnen eine Spur und giebt einen schwarzen Strich auf Papier. Seine Rinde hat eine matte Oberfläche mit dunkelgrauem Schiller; im Innern der Masse sind weiße, mikroskopische Bestandteile bemerkbar. Beim Reiben verbreitet der Meteorit einen charakteristischen Geruch, an bituminöse Körper erinnernd.

Bevor dieser Meteorit in das mineralogische Kabinett der Neurussischen Universität gebracht wurde, wurde ein Teil desselben von STANISLAUS MENNIER für das Pariser Museum erworben und der chemischen Analyse unterworfen.¹ Da aber die Analyse dieses Meteoriten von MENNIER nicht vollständig war, nahmen wir dieselbe vor. Der Direktor des Mineralogischen Kabinetts der Neurussischen Universität, Prof. Dr. R. A. PRENDEL, stellte uns einen Teil derselben zur Verfügung, wofür wir ihm unseren Dank aussprechen.

Der Meteorit von Migheja enthält 1.4% hygroskopischen Wassers, welches er bei 105° C. verliert. Dieses Wasser ist ohne Zweifel tellurischer Herkunft, denn nach dem Austrocknen nimmt der Meteorit, in der Luft gelassen, wieder sein ursprüngliches Gewicht an.

Für die chemische Analyse wurde ein Stück aus der Mitte des Meteoriten genommen und aus demselben ein gleichartiges Pulver bereitet. Die Analyse begann mit der Untersuchung des im Wasser sich lösenden Teiles.

¹ *Compt. rend.* 109, 976.

Zu diesem Zwecke wurden 10 g des Pulvers mit einem Liter warmen, destillierten Wasser übergossen und in dieser wässrigen Lösung wurde gefunden:

SiO ₂ 0.03 %	K ₂ O 0.08 %	S ₂ O ₃ 0.12 %
CaO 0.17 „	Na ₂ O 0.68 „	Cl 0.04 „
MgO 0.25 „	SO ₃ 0.85 „	Organ. Subst. 0.58 „

Wie aus dieser Analyse ersichtlich ist, enthält die wässrige Lösung außer Basen noch Salze der Schwefel- und Thioschwefelsäure; die Anwesenheit letzterer wurde durch charakteristische Reaktionen konstatiert. Schwefelsaure Salze sind wohl durch Oxydation der schwefeligsauren Alkalien und Erdalkalimetalle entstanden. Was aber die thioschwefelsauren Alkalien anbetrifft, so sind sie wahrscheinlich durch Oxydation des Schwefels zu schwefeliger Säure entstanden, welche mit dem freien Schwefel Thioverbindungen bildete. Thioschwefelsaure Salze wurden auch von FRIEDHEIM im Meteorit „Concepcion“ gefunden.¹

Die Natur der im Wasser löslichen organischen Körper des Meteoriten von Migheja war aus folgendem Grunde schwer festzustellen. Ein bekannter Liebhaber und Sammler von Meteoriten, J. SIMASCHKO, hat den Meteorit, bevor dieser in das mineralogische Kabinett der Neurussischen Universität gebracht wurde, für sich erworben und, wahrscheinlich in der Absicht, einen Abguß von diesem abzunehmen, hat er ihn mit einer Schicht von Fett bedeckt, welches teilweise auch in das Innere des Meteoriten eingedrungen war. Deshalb haben sich zu den organischen Bestandteilen desselben noch fremde organische Verbindungen beigemischt. Dies erklärt uns die Anwesenheit einiger flüchtigen fetten Säuren, darunter der Ameisensäure, in der wässrigen Lösung.

Es ist sehr zu bedauern, daß so unvorsichtiges Behandeln des Meteoriten die Möglichkeit ausschloß, die Natur der im Wasser löslichen organischen Körper näher zu untersuchen. Der unlöslich gebliebene Teil des Pulvers wurde mit verdünnter (30 %) Salzsäure behandelt. Die Auflösung geschah in einer Platinschale, anfangs im kalten, dann während einiger Stunden unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Beim Begießen des Meteoriten mit Salzsäure machte sich ein schwaches Ansetzen von Schwefelwasserstoff bemerkbar, was auf Anwesenheit von Schwefelmetallen hinweist.

¹ Sitzungsberichte der k. Br. Akad. d. Wissenschaften 1888, 363.

Die Analyse des in HCl (A) löslichen Teils gab folgende Resultate:

SiO ₂ . . . 24.29 %	MnO . . . 0.55 %	Ni 1.01 %
CaO . . . 1.85 „	K ₂ O . . . 0.13 „	P 0.15 „
MgO . . . 18.10 „	Na ₂ O . . . 1.25 „	S(aus Schwefel-
FeO . . . 26.75 „	Al ₂ O ₃ . . . 1.38 „	wasserstoff). 0.09 „

Beim Auszug der Kieselsäure, die sich aus den durch Salzsäure zersetzten Silikaten bildete, durch Soda, wurde zugleich auch Schwefel ausgezogen nebst einem geringen Teil von organischen Stoffen. Darum wurde bei Bearbeitung der Sodalösung mit Salzsäure ein Austreten von Schwefelwasserstoff und eine Ausscheidung von Schwefelmilch beobachtet; außerdem färbte sich die Flüssigkeit durch die organischen Substanzen etwas braun. Oben ist erwähnt worden, daß der Meteorit thioschwefelsaure Alkalien enthält. Darum durften wir nicht unberücksichtigt lassen, daß ein Teil des Schwefelwasserstoffes, welcher sich bei Zersetzung der Metallsulfide bildete, durch schwefelige Säure zu Schwefel oxydiert wird. Es mußte daher bei Berechnung der Schwefelmetalle dieser Umstand berücksichtigt werden und zu dem Quantum 0.09% Schwefel, welches bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffes gefunden wurde, mußte noch 0.08% Schwefel addiert werden. Diese 0.08% sind es, welche sich aus dem Schwefelwasserstoff auf Kosten der aus den Thiosäuren sich bildenden schwefeligen Säure oxydieren konnten.

Es mußte somit, den Schwefelmetallen entsprechend, 0.17% Schwefelwasserstoff vorhanden sein. Das gesamte Quantum Schwefel beträgt 3.69% und besteht aus folgenden Bestandteilen: Schwefel in Eisensulfid —0.17%, in Thiosäuren —0.08%, in Schwefelsäure —0.34% und endlich freier Schwefel —3.10%.

Zur Bestimmung der freien Metalle im Meteorit benutzten wir anfangs das Verfahren von BOUSSINGAULT,¹ erhielten aber dabei ungünstige Resultate, weil bei der Behandlung mit Quecksilberchlorid in die Lösung nur ein geringer Teil des Nickels übertrat, welcher durchaus nicht demjenigen Quantum entsprach, welches bei Auflösung des Meteoriten durch Salzsäure gefunden wurde. Was das Eisen anbetrifft, so löste sich keine Spur desselben in Chlorquecksilber. Dieselben Resultate erhielten wir, als an Stelle des Chlor-

¹ *Etudes s. la transformation du fer en acier*, S. 8.

quecksilbers das Doppelsalz von Chlorquecksilber und Chlorammonium nach dem Verfahren von FRIEDHEIM¹ angewandt wurde. Eine analoge Erscheinung beobachtete auch FRIEDHEIM bei der Untersuchung des kohlenstoffreichen Meteoriten „Concepcion“.

Es mißlang somit die Bestimmung der Menge der freien Metalle auf direktem Wege und wir sahen uns genötigt, die Berechnung indirekt zu vollführen: nach Verteilung der Kieselsäure unter den Basen (die Thonerde ausgenommen) berechneten wir nach ihrem Reste die entsprechende Menge des Eisenoxyduls für die basischen Silikate; den übrigen Teil des Eisenoxyduls berechneten wir als metallisches Eisen. Der Teil des Meteoriten, welcher sich in Salzsäure löste und nach Absonderung der Kieselerde mittels Soda 90.02% betrug, zeigte folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	24.29 %	
CaO	1.85 „	
MgO	18.10 „	
FeO	22.68 „	
MnO	0.55 „	
Na ₂ O	1.25 „	
K ₂ O	0.18 „	
Al ₂ O ₃	1.38 „	
S (freier + Schwefelsäure + Thiosäure)	3.52 „	
FeS	0.46 „	{ Fe = 0.29 % S = 0.17 „
Fe (Metall)	2.94 „	
Ni + Co	1.01 „	{ Ni = 0.82 Co = 0.19 } NiFe ₃ = 3.95 %
P	0.15 „	

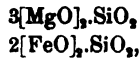
Den in Salzsäure sich lösenden Teil der Silikate aufzählend (die in Wasser sich lösenden Teile abgezogen), und sie für 100 annehmend, erhalten wir folgendes:

SiO ₂	35.91 %	O = 19.15 %	} = 19.40 %
CaO	2.48 „	O = 0.99 „	
MgO	26.41 „	O = 10.56 „	
FeO	33.42 „	O = 7.44 „	
MnO	0.81 „	O = 0.18 „	
Na ₂ O	0.84 „	O = 0.22 „	
K ₂ O	0.07 „	O = 0.01 „	

Das Verhältnis des Sauerstoffes der Kieselsäure zum Sauerstoff

¹ *Etudes s. la transformation du fer en acier*, S. 345.

der Basen zeigt, daß es ein Mono-Silikat — Olivin — ist von folgender Zusammensetzung:



worin ein Teil Magnesium durch Calcium und ein Teil des Eisens durch Mangan ersetzt ist.

Außerdem enthält der in Säure lösbar Teil (A), wie aus oben-angeführter Tabelle ersichtlich, Aluminiumoxyd und Spuren von Chromoxyd.

Der ungelöst gebliebene Teil (B) stellt nach Behandlung mit Salzsäure und Soda eine schwarze Masse vor, welche in Bezug auf den ganzen Meteorit 9.98% beträgt und aus amorpher Kohle — 2.63%, unlöslichem Silikat — 5.89% und Chromeisenerz — 1.62% besteht,

Zur Entfernung der Kohle und zur Untersuchung der mineralischen Bestandteile des unlöslichen Teils des Meteoriten wurde der Rest auf schwachem Feuer geglüht unter starkem Zutritt des Sauerstoffes der Luft, wobei die ganze Kohle rasch verbrannte und eine hellgraue Masse unterblieb. Die mikroskopische Untersuchung dieser Masse zeigte, daß sie größtenteils aus rhombischem Pyroxen mit Einschluss von Glas und geringen Mengen von Chromeisenerz besteht.

Wenn wir das Chromeisenerz aus dem unlöslichen und durchgeglühten Teile ausschließen und den Rest zu 100 annehmen, so erhalten wir folgende Zahlen:

SiO ₂ . . .	54.27 %	O = 28.94 %	} = 14.88 %
CaO . . .	4.35 „	O = 1.24 „	
MgO . . .	29.68 „	O = 11.87 „	
MnO . . .	1.73 „	O = 0.39 „	
FeO . . .	3.42 „	O = 0.76 „	
Na ₂ O . . .	2.02 „	O = 0.39 „	
K ₂ O . . .	0.02 „	O = 0.10 „	
Al ₂ O ₃ . . .	4.08 „		

Die chemische Zusammensetzung und das Verhältnis des Sauerstoffes des Silikats zu demjenigen der Basen zeigt, daß der rhombische Pyroxen ein Enstatit ist. Da wir die Natur der organischen Bestandteile des Meteoriten untersuchen wollten, nahmen wir 20 g feinen Pulvers und behandelten es mit wasserfreiem Äther bei längerem Erwärmen unter einem Rückflusskühler. Der Äther entzieht die organischen Körper, den Schwefel und einen geringen Teil mineralischer Körper.

Der Schwefel wurde durch Schütteln der Ätherlösung mit Quecksilber entfernt. Nach Abdestillieren des Äthers blieb ein unbedeutender Rest übrig, welcher aus Fetten bestand, deren Anwesenheit im Meteorit, wie oben erklärt, rein zufällig war; außerdem aus schweren Kohlenwasserstoffen, welche dem Geruche nach an die schweren Überreste der Naphta erinnerten und weder in Wasser noch in Alkalien sich lösten. Darauf wurden die Kohlenwasserstoffe von den Fetten mittels Verseifung durch eine konzentrierte Ätzkalilösung getrennt. Die erhaltene Menge der Kohlenwasserstoffe war aber eine so geringe, daß es uns nicht gelang, ihre chemische Zusammensetzung näher zu prüfen.

Einige Meteorite, wie z. B. „Concepcion“, „Kova“, die dem von uns untersuchten analog sind, enthalten stickstoffhaltige Substanzen; aus diesem Grunde untersuchten wir den Meteorit von Migheja auch in dieser Hinsicht, erhielten aber negative Resultate.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung zusammenstellend, kommen wir zu folgendem:

1. Der Meteorit besteht aus:

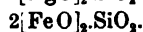
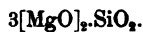
SiO ₂	27.49 %
CaO	2.11 „
MgO	19.85 „
FeO	26.95 „
MnO	0.65 „
Na ₂ O	1.37 „
K ₂ O	0.17 „
Al ₂ O ₃	1.62 „
FeS	0.46 „
NiFe ₃	3.95 „
Chromeisenerz . . .	1.62 „
P	0.15 „
Freiem Schwefel . .	3.10 „
SO ₃	0.85 „
S ₂ O ₃	0.12 „
Amorpher Kohle . .	2.63 „
Hygroskop. Wasser .	1.40 „
	<hr/> 94.49 %

Die übrigen 5.51 % bilden wahrscheinlich organische und andere Körper, welche von uns nicht bestimmt wurden.

2. Der Meteorit von Migheja enthält freien Schwefel, schwefelsaure und thioschwefelsaure Salze und schweflige Metalle.

3. Die freien Metalle sind nicht ganz in Chlorquecksilber löslich und nur ein Teil des Nickels wird durch dasselbe angegriffen.

4. Das lösliche Silikat besteht hauptsächlich aus Olivin folgender Zusammensetzung:



5. Das unlösliche Silikat ist ein Bisilikat aus der Gruppe der Pyroxene — ein Enstatit.

6. Der Meteorit besteht, aufser aus amorpher Kohle, aus Kohlenwasserstoffen, die dem Geruche nach an die schweren Reste der Naphta erinnern.

Odessa, Universität, 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1898.

Einige jodometrische Untersuchungen.

Von

GUNNER JÖRGENSEN.

Herr C. F. WALKER¹ hat einen Aufsatz veröffentlicht, in welchem er die von RIEGLER vorgeschlagene Methode zur Titration von Natriumthiosulfat mittels Jodsäure kritisiert. Er meint, daß die Methode unbrauchbar ist, weil er kein konstantes Verhältniß zwischen Jodsäure und Natriumthiosulfat erlangen kann; es gelingt ihm aber nicht, die Ursache zu ermitteln. Ich habe einen von mir verfaßten Aufsatz veröffentlicht,² der meiner Ansicht nach sehr nah eine Lösung der Frage gewährt, und ich will es deshalb nicht unterlassen, den diesen Gegenstand betreffenden Abschnitt hier wiederzugeben.

Freilich habe ich die Umsetzung zwischen Jodsäure und Natriumthiosulfat nicht untersucht, sie muß aber außer Zweifel der Kombination: Salzsäure, Kaliumjodat, Thiosulfat entsprechen.

Einige Verhältnisse betreffs jodometrischer Titrationsen.

Prof. KJELDAHL³ hat seine Untersuchungen über die Anwendbarkeit der jodometrischen Säuretitrationen bei Ammoniakbestimmungen dargelegt und weist hier nach, daß man zu genauen Resultaten gelangen kann, wenn man stets in gleichartiger Weise arbeitet, trotzdem daß Schwefelsäure durch Versetzung mit Überschuß von Kaliumjodat und Jodkalium nicht sofort die theoretisch berechnete Menge von Jod, weder bei noch ohne Gegenwart von Ammoniumsalzen, frei macht, daß aber immer nach dem Verlauf der kurzen Titrationszeit ein gleich großes Maß von Thiosulfatlösung fehlen wird, wenn nur das Volumen der Lösung das gleiche

¹ *Z. anorg. Chem.* (1898) 16, 99.

² *Oversigt over det kgl. danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger*, 1897, 351.

³ *Carlsberg Laboratoriets Meddelelser* 2, 323.

ist. Durch Einstellen der Thiosulfatlösung auf die Säure, nachdem man das Ammoniak aus einem bekannten Gewicht von reinem Ammoniumsalz in dieselbe hinein destilliert hat, und ohne Ammoniak, kann man die Konzentration der Säure zur Benutzung bei diesen Titrationen berechnen.

Später hat Prof. KJELDAHL in seinem Aufsatz über das Reduktionsvermögen der Zuckerarten¹ mitgeteilt, daß es möglich ist, die Menge von schwachen Säuren zu bestimmen, wenn man nach Zusatz von Jodkalium und Kaliumjodat mit Überschuß von Thiosulfat versetzt und nach Stehen mit Jodlösung zurücktitriert.

Um zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, die gewöhnlichen jodometrischen Säuretitrationen in letzterer Weise auszuführen, wodurch man, vorausgesetzt daß die Reaktion vollständig erfolgt, eine exakte theoretische Grundlage des Prozesses erzielen würde, habe ich verschiedene Versuche, teils mit und teils ohne Ammoniumsalz, angestellt, welche aber bewiesen haben, daß dies nicht thunlich ist, sondern daß die Ammoniakbestimmungen immer zu niedrig ausfallen.

Ehe ich weiter gehe, soll hier die Konzentration der verwandten Lösungen angeführt werden.

Die Jodlösung, die Natronlösung, die Salzsäure und die Schwefelsäure *A* waren $\frac{1}{10}$ normal, die Natriumthiosulfatlösung war $\frac{1}{5}$ normal, die Kaliumjodatlösung war $\frac{1}{30}$ normal, die Jodkaliumlösung war $\frac{1}{4}$ normal und die Schwefelsäure *B* war ein wenig konzentrierter als normal. Die Ammoniaklösung war eine etwa $\frac{1}{10}$ normale, sie änderte aber ihren Titer während der Aufbewahrung; ihre Konzentration wurde deshalb bei jedesmaliger Benutzung der Schwefelsäure *A* gegenüber festgestellt.

Da in den folgenden Berechnungen als Einheit Atome und Moleküle von $\frac{1}{100}$ mg gewählt sind, wird hier die Konzentration der benutzten Lösungen, in diesen Einheiten ausgedrückt, angegeben:

1 ccm enthält:

Jodlösung	10	$\frac{1}{100}$ mg Atome.
Natronlösung	10	$\frac{1}{100}$ mg Moleküle.
Thiosulfatlösung . .	10	$\frac{1}{100}$ mg „
Salzsäure	10	$\frac{1}{100}$ mg „
Schwefelsäure <i>A</i> . .	5	$\frac{1}{100}$ mg „
„ <i>B</i>	52.1	$\frac{1}{100}$ mg „
Kaliumjodatlösung .	$3\frac{1}{3}$	$\frac{1}{100}$ mg „
Jodkaliumlösung .	25	$\frac{1}{100}$ mg „

¹ *Carlsb. Laborat. Medd.* 4, 27.

Wenn im folgenden von cem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cem Schwefelsäure *B* u. s. w. gesprochen wird, sind immer die hier genannten Lösungen gemeint. Als Indikator ist bei Neutralisationen Phenolphthalein angewandt, ausser wenn Ammoniumverbindungen gegenwärtig waren, in welchen Fällen Lakmoid benutzt wurde. Letzteres giebt, wenn sich nur starke Säuren in der Lösung finden, mit einem Tropfen $\frac{1}{10}$ -norm. Natrons einen deutlichen Übergang von rot in violett, während die Änderung von blauer in violette Färbung mir nicht völlig so scharf scheint; jedoch kann man durch Zurücktitration dieselbe Genauigkeit erzielen, weshalb in keinem Falle von Ablesungsfehlern über 0.1 cem die Rede sein kann. Bei den Titrationen mit Jod oder Thiosulfat ist nur die gelbe Farbe des Jods benutzt; dieser Übergang ist aber bei Tageslicht so scharf, daß er bei den verwandten Verdünnungen völlig genügend ist.

Betreffs der Schwefelsäurebestimmungen als Baryumsulfat soll bemerkt werden, daß sie durch Fällen in schwach salzsaurer, warmer Lösung mittels Chlorbaryum ausgeführt sind, indem ich keine wesentliche Einwirkung der Salzsäure oder der Erwärmung auf die Tetrathionsäure habe verspüren können.

TOPP meint dagegen eine solche Einwirkung beobachtet zu haben;¹ sein Aufsatz war mir aber nicht bekannt, als diese Versuche angestellt wurden. Nur wenn die Erwärmung zu lange fortgesetzt oder zu stark gewesen ist, entsteht mehr Schwefelsäure, aber in dem Falle wird das Filtrat schwefelige Säure enthalten. Auf diesen Stoff habe ich indessen durch Zusatz von Jodlösung zu dem Filtrat von dem Baryumsulfat untersucht, und nur insofern keine schwefelige Säure gegenwärtig war, ist die Bestimmung mitgenommen. Die gebildete Menge von Schwefelsäure wird immer berechnet werden können, und es ergiebt sich, daß der Unterschied zwischen gefundener und berechneter Schwefelsäure nicht größer ist, als daß die Baryumsulfatbestimmungen in den meisten Fällen die Berechnungen bestätigen, und jedenfalls sind sie ebenso häufig zu niedrig als zu hoch.

Von den Versuchen, die angestellt worden sind, um zu untersuchen, ob die oben erwähnte Modifikation der jodometrischen Säuretitration sich bei Titrationen von Ammoniak anwenden liesse, sollen hier nur einige genannt werden, zu denen $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure benutzt worden ist; während einige früher angestellte Versuche, bei denen

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* 1887, 166.

in der Vorlage Schwefelsäure gegenwärtig war, entsprechende Abweichungen ergaben. Die benutzten Mengen von Chlorammonium sind ohne Bedeutung, da nur die Differenzen zwischen dem Thiosulfatverbrauch nach Stehen mit Überschufs von Thiosulfat und dem durch die direkte Titration gefundenen eine Rolle spielen; sie werden deshalb nur annähernd angeführt, um so mehr als das Volumen der Lösungen nicht das gleiche gewesen ist. Bei den ohne Destillation angestellten Versuchen ist eine einigermaßen genau bekannte Menge von reinem Chlorammonium in Wasser gelöst, mit $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure versetzt, und die Titration hiermit ausgeführt worden. In allen Fällen wurden 20 ccm KJ und 20 ccm KJO_3 verwandt.

HCl	NH_4Cl	Direkt verbrauchte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Versetzt mit Überschufs von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Stehen in Stunden	Jodverbrauch bei Zurücktitra- tion	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ inagesamt
ccm	g	ccm				ccm
30	—	29.86	5	14	4.82	80.06
30	—	29.92	5	24	4.85	80.07

Nach Destillation:

30	0.16	1.15	5	14	4.50	1.65
30	0.15	1.48	5	15	4.48	2.00

Ohne Destillation:

10	0.20	9.98	5	24	4.27	10.71
10	1.13	9.98	5	20	3.40 4.22	11.58 10.76

Bei der Zurücktitration in dem letzten Versuche mit dem grossen Gehalt an Chlorammonium erschien nach Verbrauch von 3.4 ccm Jod Gelbfärbung; diese verschwand aber ziemlich schnell, weshalb die Titration fortgesetzt wurde. Nach einer Stunde waren 4.22 ccm verbraucht, und hiernach hielt sich die Farbe. Bei den beiden ersten Versuchen ist der Thiosulfatverbrauch anfänglich etwa 0.1 ccm zu gering; durch Stehen mit Überschuss von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist aber die Reaktion fortgeschritten, weshalb der Thiosulfatverbrauch ein wenig zu groß wird. Die Differenzen zwischen dem Thiosulfatverbrauch nach Stehen und anfänglich sind jedoch nur 0.18 und 0.15 ccm. In den chlorammoniumhaltigen Lösungen werden

dagegen diese Differenzen beträchtlich gröfser, in den drei ersten 0.50, 0.52 und 0.73, während sich aus dem vierten Versuche ergibt, dafs die Methode gar nicht anwendbar ist, wenn gröfsere Mengen von Chlorammonium gegenwärtig sind, da der Titrationsübergang nicht scharf ist. Die Erklärung dieser Erscheinungen wird im folgenden gegeben werden (siehe S. 35), indem ich, nachdem ich diese eigentümlichen Verhältnisse beobachtet hatte, die ganze Frage vornahm, um die Ursache dieser Abweichungen ausfindig zu machen.

Das Verfahren, welches mir zur Ermittlung der Ursache der genannten Verhältnisse am besten geeignet schien, war eine systematische Untersuchung der möglichen Kombinationen zwischen den reagierenden Stoffen, woraus es auffällig wäre, dafs das Chlorammonium die grösste Wirkung ausübte, und ich habe zu diesem Zwecke mehrere Versuche, zuerst mit Auslassung einer, dann zweier u. s. w. der gegenwärtigen Verbindungen, angestellt, um die einfachsten Kombinationen, die deutliche Nebenwirkungen aufwiesen, ausfindig zu machen, und demnächst diese Versuche in der Art variiert, dafs die Nebenreaktionen so deutlich erschienen, dafs es möglich wurde, dieselben zu erklären. Hier werden jedoch nur die Versuche erwähnt, die zu einer Lösung einiger der Fragen geleitet haben, indem ich eine Darstellung aller angestellten Versuche für überflüssig halte. In den Fällen, wo die Umsetzung bekannt ist — besonders die Wirkung freier Säure auf Thiosulfat — sind keine Versuche angestellt worden, wie auch die Versuche mit Tetrathionat nicht ohne gleichzeitige Gegenwart von Jodkalium ausführbar waren, weil das Tetrathionat aus Thiosulfat und Jod hergestellt wurde. Aus dieser Ursache hat die Einwirkung der Jodsäure auf Tetrathionsäure in saurer Lösung sich nicht untersuchen lassen können, indem Jod sofort freigemacht wird, wenn Jodkalium gegenwärtig ist.

Die bei der jodometrischen Säuretitration nach obiger Versuchsordnung auf einander wirkenden Stoffe sind Chlorammonium, Salzsäure, Jodkalium, Kaliumjodat, Thiosulfat und Tetrathionat, jedoch ist im Verhältnis zu Kaliumjodat und -jodid Unterschufs von Säure vorhanden; da es jedoch möglich wäre, dafs völlige Neutralisation nicht zu erzielen sei, ist zu diesen Versuchen Salzsäure genommen, aber nicht in gröfserer Menge als dafs das zugesetzte Kaliumjodat und Jodkalium im Überschufs war, wo diese beiden Stoffe verwandt wurden.

Es bildeten sich sonach 56 Kombinationen zwischen den sechs Stoffen, von denen diejenigen, welche für die in Rede stehende Frage Bedeutung haben könnten, untersucht wurden; ferner sind einige Versuche mit freiem Ammoniak und einige mit Jodlösung angestellt worden.

Die einfachsten Kombinationen zwischen den obigen Stoffen, wo die Wirkung eine besonders starke war, waren die folgenden:

1. Chlorammonium, Kaliumjodat, Thiosulfat,
2. Chlorammonium, Jodkalium, Kaliumjodat, Tetrathionat,
3. Salzsäure, Kaliumjodat, Thiosulfat.

1. Chlorammonium, Kaliumjodat, Thiosulfat.

Indem ich diese drei Stoffe zusammen brachte und während längerer Zeit auf einander wirken liefs, beobachtete ich, dafs die Lösung alkalisch reagierte und dafs die Titration keinen scharfen Übergang ergab; es wurden der Konzentration und der Zeit nach verschiedene Mengen von Jod verbraucht, und der letztere Teil der Jodabsorption erfolgte sehr langsam, gerade wie bei dem letzten der obigen Versuche (siehe S. 21). Ferner hatte die Menge sowohl von Thiosulfat als von Jodsäure beträchtlich abgenommen, wogegen kein Ammoniak verschwunden war.

Um die Ursache dieser Wirkung des Jods auf die ammoniakalische Lösung ausfindig zu machen, wurde eine Titration von etwa $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniakflüssigkeit mit Jod versucht, indem es nahe lag anzunehmen, dafs die bekannte Reaktion:



erfolgen würde, so dafs eine Titration von Ammoniak mit Jod sich ausführen liefse. Es ergab sich indessen, dafs dies nicht möglich war, indem sogar bei vorsichtiger Versetzung mit Jodlösung, wodurch das Ammoniak in verhältnismäfsig reichlichem Überschuß vorhanden sein mufste, Jodstickstoff ausgefällt wurde, und dieser wollte sich nicht wieder lösen. Versetzt man dagegen die Ammoniaklösung mit etwas Thiosulfat und demnächst mit Jod, so erhält man dieselbe Erscheinung wie oben beschrieben: die Lösung wird gelb gefärbt, die Farbe hält sich aber nur eine kurze Zeit, wonach mehr Jod tropfenweise zugesetzt werden kann, bis schliesslich eine bleibende Färbung erfolgt. Wird nun mit ein wenig mehr Thiosulfat versetzt, so verschwindet die Farbe, und ein gröfseres Quantum von Jod kann wieder zugesetzt werden. Dies wiederholt

sich, bis schliesslich eine bleibende Gelbfärbung sofort erfolgt, dann entspricht aber der Jodverbrauch gerade der Umbildung des jedesmal zugesetzten Thiosulfats in Tetrathionat, während er, solange der Übergang nicht scharf ist, beträchtlich gröfser ist und besonders verhältnismäfsig am gröfsten, wenn die Thiosulfatmenge gering ist.

Die in dieser Weise ausgeführten Titrationsen ergaben folgende Resultate:

1. Zu 22 ccm $\frac{1}{10}$ Ammoniak.

Zusatz von Thiosulfat	Verbrauch von Jodlösung	Zusatz von Thiosulfat	Verbrauch von Jodlösung
0.1	1.1	2.2	11.70
0.2	1.35	2.4	12.60
0.3	1.80	2.6	13.40
0.4	2.40	2.8	14.10
0.5	3.00	3.0	14.90
0.6	3.60	3.3	15.90
0.7	4.20	3.6	16.70
0.8	4.75	4.0	17.70
0.9	5.50	4.5	18.75
1.0	6.05	5.0	19.60
1.2	7.05	5.5	20.45
1.4	8.02	6.0	21.10
1.6	9.10	6.5	21.68
1.8	10.00	7.0	22.15
2.0	10.85	8.0	23.15

Nach Destillation wurden 20.75 ccm $\frac{1}{10}$ Ammoniak gefunden.

2. Zu 21.6 ccm $\frac{1}{10}$ Ammoniak.

0.2	1.3	4.0	15.7
0.4	2.3	5.0	18.2
0.6	3.3	6.0	20.2
0.8	4.4	7.0	21.4
1.0	5.5	8.0	22.45
2.0	9.3	9.0	23.45
3.0	12.9	12.0	26.45

Nach Destillation wurden 20.15 ccm $\frac{1}{10}$ Ammoniak gefunden.

3. Zu 22 ccm $\frac{1}{10}$ Ammoniak.

1.0	4.5	6.0	19.6
2.0	8.4	7.0	21.4
3.0	11.8	8.0	22.7
4.0	14.8	9.0	23.9
5.0	17.4	10.0	24.9

Reagierte neutral. Ergab 0.0988 g BaSO_4 .

4. Zu 22 ccm $\frac{1}{10}$ Ammoniak.

Zusatz von Thiosulfat		Verbrauch von Jodlösung
25.0	schnell	34.0
	nach 20'	39.9

Die Farbe hielt sich. Nach Destillation wurden 20.7 ccm $\frac{1}{10}$ Ammoniak gefunden.

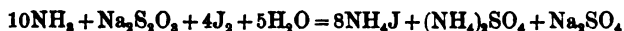
5. 22 ccm $\frac{1}{10}$ Ammoniak,

mit 25.0 ccm Thiosulfat und 47 ccm Jodlösung versetzt, standen 24 Stunden da. Es wurden dann 6.6 ccm Thiosulfat verbraucht und freie Säure, 0.4 ccm Natronlösung entsprechend, gefunden.

Durch Zusatz von Salzsäure nach den Titrationen wurde Jod frei gemacht, dieses verbrauchte jedoch in keinem Falle mehr als 0.1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Die Menge von gegenwärtiger unterjodiger Säure oder Jodsäure kann demnach nur eine sehr geringe sein. Nimmt man an, daß das Jod das Thiosulfat in Tetrathionat umgebildet hat, und man subtrahiert von dem Gesamtverbrauch an Jod den Thiosulfatverbrauch, dann findet man, daß eine dem Ammoniakgehalt einigermaßen proportionale Menge von Jod übrig bleibt, was sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

1. 22.0 NH_3 und 15.15 Jod.
2. 21.6 „ „ 14.45 „
3. 22.0 „ „ 14.90 „
4. 22.0 „ „ 14.90 „
5. 22.0 „ „ 15.40 „

Da zugleich bei den Versuchen, wo das Ammoniak nach der Titration abdestilliert ist, ein ungefähr gleich großer Verlust daran erscheint, wäre ein Umsetzen zwischen Jod und Ammoniak zu vermuten; dies ist jedoch nicht der Fall, wogegen die Gegenwart von Ammoniak die Umbildung des Thiosulfats in Sulfat bedingt, und zwar in höherem Grade, je mehr Ammoniak vorhanden ist. Deshalb die langsame Abnahme in dem Verhältnis zwischen verbrauchtem Jod und zugesetztem Thiosulfat, bis es, wenn die Lösung neutral geworden ist, = 1 wird. Daß zugleich ein wenig Ammoniak verschwindet — wahrscheinlich als freier Stickstoff — ist gewifs, aber die Hauptreaktion ist die folgende:



neben der allgemein bekannten:



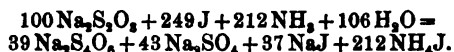
Dies geht z. B. aus Versuch 3 hervor, wo eine Schwefelsäurebestimmung ausgeführt ist. 10 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sind durch 24.9 ccm Jod in Tetrathionat und Sulfat umgebildet worden, und die Lösung ist neutral geworden. Durch Berechnung findet man, daß 249 Jod

100 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 39.35 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und 42.6 Na_2SO_4

umbilden können.

Die gefundene Menge von Baryumsulfat entspricht 42.3 Mol. Na_2SO_4 .

Da die Lösung nach der Titration neutral geworden ist, kann man die Menge von gegenwärtigem Ammoniumjodid dadurch berechnen, daß man die übrig gebliebenen Natriumatome als Jodid und die übrigen Jodatome als Jodammonium eingehen läßt. Mit einer geringen Nichtübereinstimmung wegen der Auslassung der Dezimalen wird dann die Gleichung wie folgt:



Die in dieser Weise gefundene Ammoniakmenge, 212, ist ganz gewiß ein wenig niedriger als die benutzte, 220; da aber bei den anderen Versuchen ein Ammoniakverlust konstatiert ist, wodurch die Menge bis 207 abnimmt, ist wohl diese Gleichung als mit der erfolgten Reaktion gut übereinstimmend zu nennen.¹

Nachdem ich also gezeigt habe, wie die Titration der ammoniakhaltigen Thiosulfatlösung mit Jod aufgefaßt werden kann, will ich die zur Untersuchung der Wirkung von Kaliumjodat auf Thiosulfat sowohl mit, als ohne Chlorammonium angestellten Versuche besprechen.

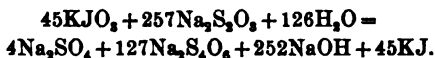
Von Versuchen mit Chlorammonium sind zwei ausgeführt, einer, wo die Menge von Kaliumjodat eben das Thiosulfat in Tetrathionat umbilden konnte, und einer, wo ein beträchtlicher Überschufs von Kaliumjodat vorhanden war.

Bei dem ersten Versuch wurden 3.5 g Chlorammonium nach Lösung mit 15 ccm KJO_3 und 30 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ versetzt; die Lösung stand in einem 100 ccm-Meßkolben mit Glasstöpsel circa 48 Stunden lang. 30 ccm der bis auf 100 aufgefüllten Flüssigkeit verbrauchten zur Neutralisation 7.7 ccm Schwefelsäure A. Darauf

¹ Topp hat in seiner oben genannten Abhandlung (*Zeitschr. anal. Chem.* 1887, 188) die Wirkung zwischen einer ammoniakhaltigen Jodlösung und Thiosulfat untersucht und findet durch seine Untersuchungen dieselben Erscheinungen, die ich bei ammoniakhaltigem Thiosulfat und Jod gefunden habe.

wurden noch 30 ccm durch Versetzung mit derselben Menge von Schwefelsäure *A* neutralisiert, und sie verbrauchten dann 1.3 ccm Jod bis zur schwachgelben Farbe (hierdurch ist die Menge von nichtumgebildetem Thiosulfat angegeben). Mit Salzsäure angesäuert wurden 0.9 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht (welches nichtumgebildete Jodsäure ergibt).

Es sind sonach in der 100 ccm Lösung 45 Mol. KJO_3 und 257 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verschwunden und 257 Mol. freies NH_3 gebildet. Durch Berechnung der Oxydation des Thiosulfats zu einer Mischung von Tetrathionat und Sulfat aus der verbrauchten Menge von Jodsäure findet man mit Auslassung der Dezimalen:



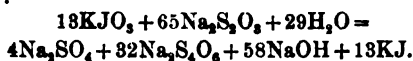
Von freiem Alkali sind 257 Mol. gefunden, während diese Berechnung 252 gibt, was für genügend übereinstimmend gehalten werden darf, so daß die obige Gleichung als Ausdruck für die Reaktion angesehen werden kann.

Ohne Neutralisation findet man dagegen ganz andere Zahlen, indem 30 ccm der Lösung (sofort) 6.97 bis 8.05 ccm Jod verbrauchten, während nach darauffolgendem Ansäuern 6.1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht wurden. Aus diesen Titrationen wird man aber kaum auf ein Resultat schließen können.

Bei dem zweiten Versuch wurden 3.5 g Chlorammonium mit 30 ccm KJO_3 und 6.5 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ während 96 Stunden hingestellt. Nach Auffüllung bis auf 100 wurden dreimal 30 ccm entnommen. Es wurde in 30 ccm freies Ammoniak, 1.8 ccm Schwefelsäure *A* entsprechend, gefunden. In anderen 30 ccm wurde die ganze Ammoniakmenge durch Destillation mit Natron und mit 20 ccm Schwefelsäure *B* in der Vorlage bestimmt. Bei Zurücktitration wurden 12.3 ccm NaOH verbraucht, was einem Gehalt an 3.498 g NH_4Cl entspricht. Die letzten 30 ccm wurden mit $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure tropfenweise versetzt, worauf 2.0 ccm verbraucht wurden, um die Flüssigkeit gelb zu färben, was ja einen kleinen Überschufs an Salzsäure erfordert. Mittels Jodkalium und Überschufs von Salzsäure wurde Jod, 15.7 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend, freigemacht, und ferner wurden durch Fällern mittels Chlorbaryum 0.002 g BaSO_4 gefunden.

Die Reaktion kann in diesem Falle, unter Voraussetzung, daß alles Thiosulfat oxydiert ist, was sich aus den Titrationen bis Neutralisation und bis Jodfreimachen ergibt, durch folgende, aus dem

verbrauchten Kaliumjodat und Thiosulfat berechnete Gleichung ausgedrückt werden:



Von freiem Alkali sind 60, von Na_2SO_4 3 Mol. gefunden worden.

Während also zu ersehen ist, daß die Umbildung von Thiosulfat in Tetrathionat wegen der oxydierenden Wirkung der Jodsäure in sehr deutlichem Umfange geschieht, wenn Chlorammonium gegenwärtig ist, erfolgt dies nur in sehr geringem Grade, wenn Chlorammonium nicht gegenwärtig ist.

Hier soll angeführt werden, daß nach Stehen von 15 ccm KJO_3 und 30 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ während 24 Stunden 29.82 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und 14.95 ccm KJO_3 gefunden wurden.

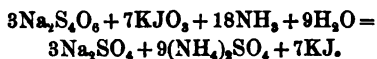
Wenn man dagegen aus obigem Ergebnis den Schluß ziehen will, daß Jodsäure in ammoniakhaltiger Lösung kaum auf Tetrathionsäure einwirkt, dann ist dies jedenfalls nicht richtig, wenn Jodkalium gegenwärtig ist, was sich aus folgenden Versuchen ergibt.

Zu einer Lösung von Natriumtetrathionat (aus 76 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hergestellt) wurden 21.9 ccm NH_3 und 15 ccm KJO_3 gesetzt. Nach 6 Tagen verbrauchte die Hälfte nach Übersättigung mit Salzsäure 6.0 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, und es wurden 0.0252 g BaSO_4 mittels Chlorbaryum ausgefällt. Die andere Hälfte verbrauchte 8.4 ccm Schwefelsäure A zur Neutralisation. Nach Destillation wurden 21.8 ccm NH_3 wiedergefunden.

Bei dem zweiten Versuch wurde Natriumtetrathionat, aus 25 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hergestellt, mit 26.2 ccm NH_3 und 15 ccm KJO_3 hingestellt. Nach 7 Tagen wurde gefunden, daß die Hälfte der Lösung, mit Salzsäure übersättigt, 9.2 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbrauchte, und es wurden 0.026 g BaSO_4 gewonnen. Die andere Hälfte verbrauchte 11.2 ccm Schwefelsäure A zur Neutralisation. Nach Destillation wurden 25.8 ccm NH_3 wiedergefunden.

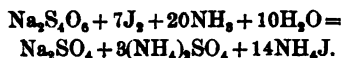
Es sind demnach bei dem ersten Versuch 30 Mol. KJO_3 verschwunden, 51 Mol. NH_3 neutralisiert und 22 Mol. SO_3 gebildet; bei dem zweiten Versuch sind 19 Mol. KJO_3 verschwunden, 38 Mol. NH_3 neutralisiert und 22 Mol. SO_3 gebildet. Von den als neutralisiert angeführten NH_3 -Mol. sind jedoch bei dem ersten Versuch 1 Mol. und bei dem zweiten 4 Mol. ganz verschwunden. Daß eine starke Einwirkung erfolgt, ist sonach unzweifelhaft; diese kann aber laut der gefundenen Zahlen nicht ausschließlich in einer Schwefel-

säurebildung bestehen, denn sowohl das neutralisierte NH_3 als die gebildete SO_3 sind im Verhältnis zu der verschwundenen Jodsäure zu niedrig. Der Prozess, der die Umbildung von Tetrathionat in Sulfat mittels KJO_3 in ammoniakhaltiger Lösung angiebt, lautet nämlich:



Es ist demnach wahrscheinlich, daß außer der Schwefelsäure eine andere Oxydationsstufe des Schwefels entstanden ist; welche dies aber ist, läßt sich nicht durch die benutzte Untersuchungsmethode entscheiden, da die Menge der umgebildeten Tetrathionsäure nicht bekannt ist. Es ist gewiß am wahrscheinlichsten, daß es Di- oder Trithionsäure ist.

Ferner ist die Wirkung freien Jods auf eine ammoniakhaltige Lösung von Natriumtetrathionat untersucht, und hieraus geht hervor, daß folgende Gleichung den gefundenen Zahlen etwa entspricht, nur sind besonders die Schwefelsäurebestimmungen zu niedrig:



Die Einwirkung erfolgt langsam, kann aber hier durch die Entfärbung der Lösung beobachtet werden.

Die beiden angestellten Versuche ergaben folgende Resultate:

1. Natriumtetrathionat, aus 20 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hergestellt, wurde mit 21.9 ccm NH_3 und demnächst mit Jod langsam versetzt, je nachdem die Farbe abnahm. Nach 15 Stunden waren 15.8 ccm Jod verbraucht und die Flüssigkeit war so nahe neutral, daß 0.1 ccm HCl genigte. Mittels Überschusses von Salzsäure wurde Jod, jedoch nur 0.1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend, freigemacht. Mittels Chlorbaryum wurden 0.0765 g BaSO_4 gefällt. Es wurden durch Destillation nur 20.7 ccm NH_3 wiedergefunden.

2. Natriumtetrathionat wurde aus 2.2 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hergestellt und mit 21.9 ccm NH_3 versetzt. Die Absorption erfolgte hier viel langsamer, aber nach 3 Wochen war die Lösung farblos und reagierte neutral. Es waren damals im ganzen 15.3 ccm Jod zugesetzt. Mit Säure versetzt färbte sich die Flüssigkeit gelb, und es waren 0.7 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erforderlich, um sie zu entfärben. Es wurden 0.066 g BaSO_4 gefunden. Die ganze Ammoniakmenge betrug 20.1 ccm.

Laut obiger Gleichung sollten 20 ccm NH_3 14 ccm Jod verbrauchen, was für 21.9 ccm NH_3 15.33 ccm Jod ergibt. Hier sind 15.8

und 15.3 gefunden; da aber bei den beiden Versuchen ein kleiner Verlust an Ammoniak konstatiert ist, werden diese Zahlen im Verhältnis zu der Ammoniakmenge ein wenig zu hoch. Beim ersten Versuche ist nicht so viel unterjodige Säure oder Jodsäure als beim zweiten gebildet. Die Berechnung ergibt für die Schwefelsäure, daß 0.1023 g BaSO_4 gegenwärtig sein sollten, so daß die Wirkung des Jods eine andere als eine ausschließliche Oxydation in Schwefelsäure sein muß; wahrscheinlich wird außerdem eine andere Oxydationsstufe des Schwefels gebildet.

2. Chlorammonium, Jodkalium, Kaliumjodat und Tetrathionat.

Wenn diese vier Stoffe in Lösung zusammengebracht werden, wird ein Jodfreimachen erfolgen; dieses nimmt aber nicht besonders schnell zu. Die Wirkung muß sein, daß ein wenig Tetrathionat in Sulfat oxydiert wird, wodurch freie Säure entsteht, die auf Kaliumjodat und Jodkalium jodfreimachend wirkt.

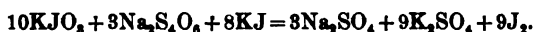
Die angestellten Versuche ergaben folgende Resultate:

1. Tetrathionat, aus 15 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hergestellt, wird mit 30 ccm KJO_3 und 3.5 g Chlorammonium versetzt. Die Lösung wird bis auf 100 ccm aufgefüllt. Nach 24 Stunden verbrauchten 30 ccm 1.68 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zur Entfärbung und reagierten neutral. Mit Natron destilliert wurde in 30 ccm die ganze Ammoniakmenge aus dem zugesetzten Chlorammonium gefunden, indem 20 ccm Schwefelsäure *B* in der Vorlage vorhanden waren, und durch Zurücktitration 12.3 ccm NaOH verbraucht wurden, was 3.498 g NH_4Cl in 100 ccm entspricht. Andere 30 ccm verbrauchten auch 1.68 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und nach Versetzung mit Jodkalium und Salzsäure 12.55 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ferner wurden in 30 ccm 0.030 g BaSO_4 gefunden. Es sind sonach 5.6 ccm Jod freigemacht, und hierzu sind 9.1 ccm KJO_3 verbraucht, während Schwefelsäure, 0.100 g BaSO_4 entsprechend, entstanden ist.

2. Das Tetrathionat wurde aus 32 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hergestellt, die mit 15 ccm KJO_3 und 2 g Chlorammonium versetzt wurden. Nach 20 Stunden wurden 6.1 ccm freies Jod und 5.1 ccm KJO_3 gefunden; von letzterem waren sonach 9.9 ccm verbraucht.

3. Zu 15 ccm KJO_3 und 15 ccm KJ werden 10 ccm HCl und 9.98 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zugesetzt; die eben entfärbte Lösung wird mit 2 g Chlorammonium versetzt. Nach 24 Stunden waren 3.95 ccm Jod freigemacht, und hierzu waren 6.4 ccm KJO_3 verbraucht.

Diese Reaktion läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Hiernach sollen für je verschwundene 5 ccm der angewandten KJO_3 -Lösung 3 ccm Jod gebildet sein, was auch mit den gefundenen Volumina ziemlich genau übereinstimmt, indem sie sich wie 1. 4.88:3, 2. 4.87:3 und 3. 4.86:3 verhalten. Die Schwefelsäurebestimmung bei 1. sollte nach der Berechnung 0.087 g BaSO_4 geben, sie ist demnach ein wenig zu hoch.

Ohne Zusatz von Chlorammonium erfolgt eine ganz geringe Einwirkung, was aus folgendem Versuch zu ersehen ist:

Zu 25 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ werden 25 ccm Jod zugesetzt, und die eben entfärbte Lösung wird mit 15 ccm KJO_3 versetzt. Nach 3 Tagen war so viel Jod freigemacht, daß zur Entfärbung 0.3 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erforderlich waren, die Lösung reagierte neutral und gab mit Salzsäure Jod, welches 29.35 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbrauchte. Es sind sonach 0.33 ccm KJO_3 verschwunden.

Chlorammonium beeinflusst Kaliumjodat und Jodkalium, indem Jod freigemacht wird.

NH_4Cl g	KJO_3 ccm	KJ ccm	Stehen in Stunden	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zur Entfärbung ccm	Verschwundene KJO_3 ccm
1.1	20	20	24	0.50	—
1.0	20	20	24	0.30	0.12
4.0	20	20	24	0.68	0.32
2.0	15	10	24	0.50	—

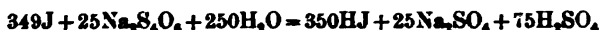
Der letzte Versuch ist in einer kleinen, fast ganz gefüllten Flasche angestellt, die mit einem Korkstöpsel dicht verschlossen wurde, wodurch die Einwirkung der Luft so gut wie ausgeschlossen war.

Neben diesen Kombinationen soll noch ein Versuch erwähnt werden, der gewissermaßen den obigen entspricht, wo es jedenfalls zum Teil das freigemachte Jod ist, welches wirksam ist. Dieser Versuch betrifft das Verhalten des Jods gegenüber Tetrathionat, wo bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr langsame Oxydation erfolgt.

Um die Einwirkung zu fördern und um Temperaturveränderungen zu vermeiden, wurde die Lösung in eine dicht verschlossene, mit Glasstöpsel versehene Flasche in einen Thermostaten bei 30° C. ge-

stellt. In Lösung waren 6 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und 48 ccm Jod zusammengebracht, wodurch sogleich Tetrathionat entstand. Nach 12 Tagen hatte die Farbe der Lösung sehr beträchtlich abgenommen, weshalb der Versuch unterbrochen wurde. Es war noch freies Jod, 7.1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend, vorhanden; die entstandene freie Säure verbrauchte 50.7 ccm NaOH , und ferner wurden durch Fällen mittels Chlorbaryum 0.253 g BaSO_4 gefunden. Nach der Bildung von Tetrathionat sollten 420 ccm Jod auf 30 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wirken; da aber nur 349 ccm Jod verbraucht sind, haben diese höchstens 25 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in Sulfat umbilden können.

Nach der Gleichung



sollten 50.0 ccm NaOH verbraucht und 0.2335 g BaSO_4 gefunden sein, welche Zahlen den gefundenen so nahe liegen, daß die obige Gleichung als ein ziemlich genauer Ausdruck des Reaktionsverlaufs bezeichnet werden kann. Die Ursache der Nichtübereinstimmungen ist, glaube ich, wahrscheinlich in der Einwirkung der Luft zu suchen; denn ein zweiter, bei gewöhnlicher Temperatur angestellter Versuch ergab nach 3 Monaten, wo bei weitem nicht alles Jod verbraucht war, Zahlen, die von den berechneten mehr abwichen, als die obigen.

3. Salzsäure, Kaliumjodat und Thiosulfat.

Die Umsetzung dieser drei Stoffe erwähnt Prof. KJELDAHL in seinem obengenannten Aufsatz über jodometrische Säuretitrationen,¹ wo angeführt ist, daß man Säuren, mit Kaliumjodat versetzt (ohne Jodkalium), mittels Thiosulfat titrieren kann, daß aber das Ergebnis nicht ein der Säuremenge entsprechender Verbrauch von Thiosulfat, sondern ein etwas größerer wird, was KJELDAHL dadurch erklärt, daß das Kaliumjodat nicht nur durch seinen Sauerstoff, sondern auch durch sein Jod wirkt. Nachstehende Versuche zeigen jedoch, daß eine eingehendere Erklärung möglich ist.

Wenn eine Mischung von Salzsäure und Kaliumjodat mit Thiosulfat versetzt wird, könnte man erwarten, daß der Prozeß sich so ausdrücken ließe:



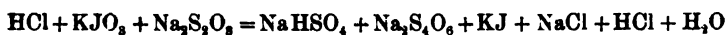
es zeigt sich aber, wenn man Kaliumjodat und Salzsäure in eben

¹ *Carlsb. Laborat. Medd.* 2, 323.

diesem Verhältnis nimmt, daß der Thiosulfatverbrauch kleiner als der berechnete ist, während er mit Überschufs von Kaliumjodat größer als der der Säuremenge entsprechende werden kann, aber immer kleiner sein wird als derjenige, der sich der Kaliumjodatenmenge nach erwarten liefs. Dies erklärt sich dadurch, daß außer dem obigen Prozesse zugleich der folgende erfolgt:



Hier nimmt die Salzsäure an dem Prozesse nicht teil, da die Flüssigkeit durch die Reaktion saurer wird, aber ihre Anwesenheit ist notwendig, da kein Jodfreimachen erfolgt, wenn man Kaliumjodat mit Thiosulfat versetzt. (Daß eine äußerst geringe Einwirkung erfolgt, ist S. 31 erwähnt.) Aus der letzten Gleichung ergibt sich, daß die Menge der Thiosulfatlösung hier im Verhältnis zu dem Kaliumjodat beträchtlich geringer ist, als nach der ersten, während sie von der Salzsäuremenge unabhängig ist; da aber beide Reaktionen gleichzeitig erfolgen, wird die Säuremenge eine Rolle spielen, indem ein wenig Säure schnell neutralisiert werden wird, und dann erfolgt die Reaktion sehr langsam. Bei den angestellten Versuchen ist es hauptsächlich die Zeit, die variiert, d. h. die Schnelligkeit, mit welcher die Thiosulfatlösung zugesetzt wird, und es ergibt sich, daß dies einen in hohem Grade entscheidenden Einfluß darauf ausübt, in welchem Grade die beiden Prozesse erfolgen.



$$300 + 50 + 300 = 0 + 150 + 50 + 300 + 0 + 150$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Die ganze Titration} \\ \text{dauerte 1' 24''} \end{array} \right\} 300 + 50 + 262 = 11 + 128 + 50 + 257 + 43 + 123$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Die ganze Titration} \\ \text{dauerte 10'} \end{array} \right\} 300 + 50 + 255 = 13 + 124 + 50 + 249 + 51 + 118$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{stand mit 3.75 ccm} \\ \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ während} \\ \text{25' vor d. Titration} \end{array} \right\} 300 + 50 + 187 = 32 + 85 + 50 + 171 + 129 + 69$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{in derselben Weise} \\ \text{während 45'} \end{array} \right\} 300 + 50 + 143 = 45 + 60 + 50 + 121 + 179 + 38$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{in derselben Weise} \\ \text{während 24 Stdn.} \end{array} \right\} 300 + 50 + 103 = 55 + 40 + 50 + 81 + 219 + 13$$

$$37.5\text{H}_2\text{O} + 300 + 50 + 37.5 = 75 + 0 + 50 + 0 + 300 + 0$$

Es sind 15 ccm KJO_3 und, mit Ausnahme von dem letzten Versuch, 30 ccm HCl verwandt worden, und in vorstehendem Schema ist aus dem Verhältnis zwischen KJO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ berechnet, wie viel Sulfat und Tetrathionat gebildet sein sollte. Das Tetrathionat ist als normales, das Sulfat als saures Salz angeführt; da aber die Dezimalen ausgelassen sind, ergibt sich eine geringe Nichtübereinstimmung. Zuerst ist die Reaktion angeführt, wie sie erfolgen sollte, falls ausschließlich Tetrathionat gebildet wurde, zuletzt die Reaktion mit Bildung von Sulfat.

Bei dem letztangeführten Versuch sind nur 10 ccm HCl benutzt, aber der größeren Übersicht wegen sind an beiden Seiten des Gleichheitszeichens 200 addiert. Dies ist demnach ein Beispiel dafür, daß die verbrauchte Menge von Thiosulfat die zugesetzte Säuremenge übersteigt. Nach den Titrations wurde Bestimmung der freien Säure und der Schwefelsäure ausgeführt, der Übergang war aber bei den am langsamsten ausgeführten Titrations nicht scharf, indem Schwefel ausgeschieden war, was ferner zeigt, daß die Reaktion nicht ausschließlich nach den beiden genannten Gleichungen erfolgt.

		1.	2.	3.	4.	5.
Freie Säure	{ gefunden	60	67	166	234	288
	{ berechnet	54	64	160	224	274
NaHSO_4	{ gefunden	13	16	37	54	65
	{ berechnet	11	18	32	45	55

Die gefundenen Zahlen sind zwar alle ein wenig höher als die durch die Berechnung erhaltenen, aber die Übereinstimmung scheint mir jedoch genügend, um es für festgestellt zu halten, daß jedenfalls der Hauptprozeß sich durch die beiden obigen Reaktionsgleichungen ausdrücken läßt.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen läßt sich ausdrücken wie folgt:

A. Bei Gegenwart von Chlorammonium oxydiert Kaliumjodat Natriumthiosulfat in Tetrathionat nebst einer geringen Menge Sulfat, indem die Lösung alkalisch wird. Es verschwindet kein Ammoniak.

B. Bei Gegenwart von Chlorammonium wird Natriumtetrathionat durch Kaliumjodat zu Sulfat oxidiert (jedenfalls, wenn Jodkalium vorhanden ist), während kein Ammoniak verschwindet.

C. Sogar ohne Chlorammonium ist in beiden Fällen eine geringe Wirkung zu verspüren.

D. In ammoniakhaltiger Lösung bildet Kaliumjodat Natriumtetrathionat in Sulfat um, indem es wahrscheinlich ist, daß noch eine andere Oxydationsstufe des Schwefels entsteht. Ein Verlust an Ammoniak erfolgt vielleicht, aber er ist jedenfalls sehr gering.

E. In ammoniakhaltiger Lösung verhält sich Jod gegenüber Natriumtetrathionat wie Kaliumjodat; jedoch verschwindet ein wenig Ammoniak.

F. In ammoniakhaltiger Lösung oxydiert Jod Natriumthiosulfat zu einer Mischung von Sulfat und Tetrathionat bei einem kleinen Verlust an Ammoniak.

G. In neutraler Lösung wird Natriumtetrathionat durch Jod zu Sulfat oxydiert, indem die Lösung stark sauer wird.

H. Durch eine salzsaure Lösung von Kaliumjodat wird Natriumthiosulfat in eine Mischung von Tetrathionat und Sulfat umgebildet, wodurch die Lösung sauer bleibt.

I. Eine Titration von Ammoniak nach der im Anfang dieses Abschnitts erwähnten jodometrischen Methode (Stehen mit Überschuß von Thiosulfat und Zurücktitration mittels Jod) ist, wie schon früher angeführt, nicht möglich; denn teils wird etwas der Thioschwefelsäure nach *A* oxydiert und teils wird eine Titration der hierdurch entstandenen ammoniakhaltigen Lösung einen größeren Verbrauch von Jod nach *F* verursachen. Diese letztere Wirkung ist aber zu gering zum Ersatz der ersteren, und das Resultat wird sonach, daß der Thiosulfatverbrauch zu groß wird, d. h. daß die Ammoniakmenge zu gering gefunden wird.

Diese Versuche ergeben, daß man bei der Benutzung der mit Recht so geschätzten Jodometrie genötigt ist, Vorsicht und Kritik in beträchtlichem Grade anzuwenden, indem sowohl Thioschwefelsäure als Tetrathionsäure bei jodometrischen Titrationen in Schwefelsäure umgebildet werden können, und daß dies der Fall ist, ist eigentlich nur, was aus der Analogie des Jods mit Chlor und Brom zu erwarten wäre, welche Stoffe, wie bekannt, Thioschwefelsäure in Schwefelsäure sofort umbilden.

Kopenhagen, im August 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. August 1898.

Über die Metaphosphimsäuren.¹

Von

H. N. STOKES.

III.

In den vorhergehenden Abhandlungen über die Metaphosphimsäuren² wurde gezeigt, daß die beiden damals bekannten Phosphonitrilchloride, $P_3N_3Cl_6$ und $P_4N_4Cl_8$, bei Verseifung zwei wohlcharakterisierte Säuren liefern, nämlich Trimetaphosphimsäure, $P_3N_3O_6H_6$ und Tetrametaphosphimsäure, $P_4N_4O_8H_8$. In einer späteren Untersuchung³ wurde die Existenz der höheren Phosphonitrilchloride $P_5N_5Cl_{10}$, $P_6N_6Cl_{12}$ und $P_7N_7Cl_{14}$ dargethan, und es wurde außerdem bewiesen, daß die Reihe nicht hier endet, sondern sich durch eine Anzahl Glieder fortsetzt, welche durch gegenwärtige Methoden untrennbar sind. Die Reihe endet mit einem merkwürdigen gummiartigen Polymer von hohem Molekulargewicht.

Die in der gegenwärtigen Abhandlung besprochenen Arbeiten wurden begonnen in der Erwartung, daß jedes der neuen Phosphonitrilchloride bei Verseifung die entsprechende Metaphosphimsäure der allgemeinen Formel $(PNO_2H_2)_n$ geben würde. Diese Erwartung ist enttäuscht worden. Es zeigte sich, daß Penta- und Hexaphosphonitrilchloride wirkliche Penta- und Hexametaphosphimsäuren, $(PNO_2H_2)_5$ und $(PNO_2H_2)_6$ geben, daß aber Heptaphosphonitrilchlorid nicht $(PNO_2H_2)_7$ giebt, sondern eine Säure $(PNO_2H_2)_7 + H_2O$. Die Metaphosphimsäurereihe scheint also durch die Säure $(PNO_2H_2)_6$ begrenzt zu sein.

¹ Veröffentlicht mit Genehmigung des Direktors des United States Geological Survey.

² *Amer. Chem. Journ.* (1896) 18, 629, 780.

³ *Amer. Chem. Journ.* (1897) 19, 782.

Die Metaphosphimsäuren sind die Laktame der Imidophosphorsäureamide,¹ und es darf daher nicht befremden, daß zwischen den letzteren und gewissen organischen Oxy- und Amidosäuren eine gewisse Ähnlichkeit des Verhaltens besteht. Während die γ - und δ -Oxy- und Amidosäuren als Salze in alkalischer Lösung bestehen, gehen sie mehr oder weniger leicht im freien Zustande in die inneren Anhydride, die Laktone und Laktame über, ein Verhalten, welches nicht beobachtet wird, wenn die Hydroxyl- oder Amidogruppe noch weiter von dem Carboxyl entfernt ist. JOH. WISLICENUS hat gezeigt,² daß die geometrische Configuration der Lakton gebenden Säuren derart ist, daß die reagierenden Gruppen einander nahe stehen, so daß sie die Bildung von inneren Anhydriden zulassen, während dies in anderen Fällen wegen ihrer Entfernung nicht möglich ist. v. BAEYER³ hat in seiner bekannten „Spannungstheorie“ gezeigt, daß die Reihe der Methylenringkohlenwasserstoffe $(CH_2)_n$, mutmaßlich ein Maximum von Stabilität in dem Pentamethylenringe besitzt, in welchem die „Spannung“ am geringsten ist, da die gegenseitige Anziehung der Kohlenstoffatome fast genau in der Richtung wirkt, welche die Valenzen naturgemäß annehmen; eine Schlussfolgerung, welche durch neuere Arbeiten über die Reduktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe bestätigt worden ist, indem die letzteren eine Neigung zeigen, Pentamethylenringe zu bilden, wenn sie reduziert werden.⁴

Die Spekulationen von WISLICENUS und von BAEYER lassen sich auf die von den Phosphonitrilchloriden abgeleitete Säurenreihe anwenden, und so weit der Gegenstand ausgearbeitet worden ist, erscheint die Analogie vollständig. Die Säuren in der offenen Form sind Amide der Imidophosphorsäuren; diejenigen mit 3—6 Phosphor-Atomen haben die offene Form in alkalischer Lösung, von welcher sie durch Silbernitrat ausgefällt werden, als Salze von der allge-

¹ Die Imidophosphorsäuren bestehen aus Ketten von abwechselnden Imido- und Phosphorylgruppen, wovon Imidodiphosphorsäure, $PO(OH)_2.NH.PO(OH)_2$, das erste Glied ist. Die letztere, sowie auch Diimidotriphosphorsäure, werden in der Abhandlung über Trimetaphosphimsäure beschrieben, während Triimidotetraphosphorsäure in der vorliegenden Abhandlung behandelt wird. Die Amide, von welchen die Metaphosphimsäuren die Laktame sind, können als Imidophosphorsäuren betrachtet werden, in welchen ein Schlußhydroxyl durch eine Amidgruppe ersetzt wird.

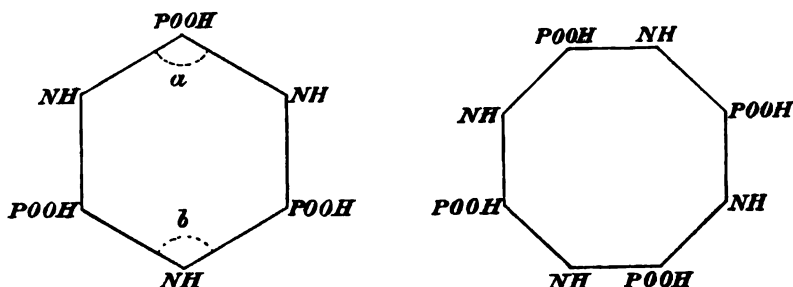
² „Räumliche Anordnung der Atome“, S. 67.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 2277.

⁴ ZELINSKY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 387, 1539.

meinen Formel $(\text{PNO}_2\text{Ag})_n + \text{H}_2\text{O}$; in saurer Lösung jedoch bilden sie von selbst die inneren Anhydride, d. h. die Metaphosphimsäuren, welche als Silbersalze von der allgemeinen Formel $(\text{PNO}_2\text{HAg})_n$ ausgefällt werden können. Im Gegenteil bildet die Säure mit 7 Phosphoratomen kein Anhydrid unter irgend welcher Bedingung. Nicht nur besitzt die Reihe ein äußerst markiertes Maximum der Stabilität in der Tetrametaphosphimsäure, sondern auch die höheren Säuren, wenn sie energisch angegriffen werden, zersetzen sich, indem sie die eben genannte Säure liefern.

In meiner früheren Abhandlung nahm ich an, daß Tri- und Tetrametaphosphimsäure Phosphorstickstoffringe enthalten:



Wir wissen nichts über die sterischen Verhältnisse von Phosphor, und nur wenig über die von Stickstoff, und haben also keine bestimmten theoretischen Gründe, die Grösse des Winkels a anzugeben, der von den Linien gebildet wird, welche eine POOH-Gruppe mit zwei NH-Gruppen verbinden, und ebensowenig die Grösse des Winkels b , der von den Linien gebildet wird, welche eine NH-Gruppe mit zwei POOH-Gruppen verbinden, im Falle diese Gruppen in der Lage frei sind, eine Beziehung der grössten Stabilität oder der geringsten Spannung einzunehmen, wie in einer offenen Kette. Ebensowenig können wir behaupten, daß in einem sechseckigen Ringe, P_3N_3 , mit alternierendem Phosphor und Stickstoff die Winkel a und b je 120° sein müssen. Man ist jedoch berechtigt anzunehmen, daß das Mittel von a und b 120° ist. Ebenso ist in einem achtseitigen Ringe, P_4N_4 , der durchschnittliche Winkel 135° , wenn auch a 180° und b 90° ist.

Es ist experimentell bewiesen worden, daß Tetrametaphosphimsäure, $\text{P}_4\text{N}_4\text{O}_8\text{H}_8$, bei weitem stabiler ist als irgend eine andere Säure der Reihe; demgemäß kann man den Winkel $\frac{a+b}{2}$ des achtseitigen Kernes P_4N_4 , welcher 135° beträgt, als denjenigen ansehen,

welcher am genauesten sich deckt mit dem Winkel der geringsten Spannung im Sinne der v. BAEYER'schen Theorie, und der sich demjenigen nähert, welcher in einer offenen Kette eingenommen würde; und es ist zu erwarten, daß die Stabilität jedes Ringes geringer sein wird, je mehr der Winkel $\frac{a+b}{2}$ sich von 135° unterscheidet. In der folgenden Tabelle wird der Durchschnittswinkel und sein Unterschied von 135° angegeben:

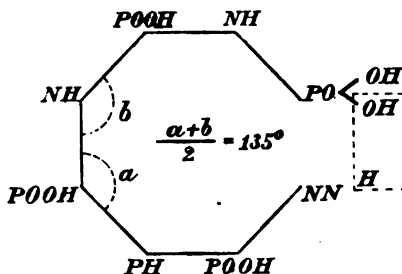
Ring	Seitenzahl	Durchschnittswinkel	Unterschied von 135°
PN	2	0°	-135°
P_2N_2	4	90°	-45°
P_3N_3	6	120°	-15°
P_4N_4	8	135°	0°
P_5N_5	10	144°	$+9^\circ$
P_6N_6	12	150°	$+15^\circ$
P_7N_7	14	154.3°	$+19.3^\circ$
P_8N_8	16	157.5°	$+22.5^\circ$

Man darf also erwarten, daß, wenn man in der Reihe steigt, die Stabilität sehr rasch zunehmen wird, bis zu einem Maximum, worauf eine allmähliche Abnahme folgen wird. In der That ist der Befund derart. $P_3N_3O_6H_6$ ist bei weitem weniger stabil als $P_4N_4O_8H_8$; das letztere kann stundenlang mit Säuren erhitzt werden ohne vollständige Zersetzung, während das erstere unter denselben Bedingungen binnen wenigen Minuten zerstört wird.¹ $P_5N_5O_{10}H_{10}$ ist viel weniger stabil als $P_4N_4O_8H_8$, aber bedeutend stabiler als $P_3N_3O_6H_6$, was einem Unterschiede von nur 9° von 135° in dem einen Falle, gegen 15° in dem anderen entspricht. $P_6N_6O_{12}H_{12}$ ist merklich weniger stabil als $P_5N_5O_{10}H_{10}$, und schliesslich der Ring P_7N_7 der Heptametaphosphimsäure ist unter gewöhnlichen Bedingungen nicht existenzfähig, und als Resultat erhalten wir, anstatt der Ringsäure $P_7N_7O_{14}H_{14}$ die offene Kette $P_7N_7O_{15}H_{16}$.

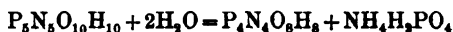
Wenn irgend eine der Säuren oberhalb Tetrametaphosphimsäure zersetzt wird, so bildet sich die letztere in bedeutender Menge. Dies läßt sich auf zweierlei Weise erklären: entweder besteht der P_4N_4 -Kern als solcher in der höheren Säure, oder er wird aus den

¹ Amer. Chem. Journ. 18, 653, 785.

Zersetzungsprodukten gebildet. Das erstere ist sehr unwahrscheinlich, denn in Anbetracht seiner grossen Stabilität sollte er fortbestehen und nahezu in theoretischer Menge gefunden werden, was durchaus nicht der Fall ist. ($P_5N_6O_{10}H_{10}$ gab 12%, $P_5N_6O_{12}H_{12}$ 30% der theoretischen Menge.) Seine Bildung aus den Zersetzungsprodukten ist leicht erklärlich auf Grund der Spannungstheorie. Wenn ein Ring von POOH- und NH-Gruppen durch die Wirkung einer Säure zersprengt wird, so streben die von seiner Zersetzung herührenden Moleküle eine Konfiguration einzunehmen, die von dem durchschnittlichen Spannungswinkel, 135° , bestimmt wird, und im Falle der Moleküle von Triimidotetraphosphorsäureamid wird diese Konfiguration entweder eine Zickzacklinie sein, oder die unten dargestellte Form:



eine Konfiguration, welche die Bildung des Anhydrids oder Laktams zulässt, welches nichts anderes ist als Tetrametaphosphimsäure. Eine theoretische Ausbeute dieser ist nicht zu erwarten, denn wenn eine Kette, P_5N_6 , z. B. noch weiter zersprengt wird, so kann die Zerreiſung an irgend einem von neun Punkten stattfinden; aber nur wenn eines der resultierenden Produkte P_4N_4 enthält, kann Tetrametaphosphimsäure gebildet werden. Eine einfache Berechnung zeigt, dass höchstens 27% der von der Gleichung



erforderten Menge erwartet werden kann. Hingegen bietet eine P_6N_6 -Kette mehr Gelegenheit zu der Bildung von Bruchstücken mit P_4N_4 , und demgemäss ist, wie auch der Befund zeigt, die Ausbeute von Tetrametaphosphimsäure gröfser, anstatt kleiner, wie es der Fall sein würde, wenn der Kern dieser Säure als solcher in Hexametaphosphimsäure zugegen wäre.

Die ersten beiden Chloronitride, $PNCl_2$ und $P_2N_2Cl_4$, sind nicht erhalten worden, und von den entsprechenden Mono- und Dimeta-

phosphimsäuren ist die erstere unbekannt und die Existenz der letzteren fraglich. MENTE¹ hat Salze einer Säure beschrieben, welcher er die Formel von Dimetaphosphimsäure, $P_2N_2O_4H_4$, giebt, ohne jedoch den Beweis zu liefern, daß es nicht ein anderes Polymer von PNO_2H_2 ist; und die Methode, durch welche er sie erhielt, scheint nicht geeignet, einen Körper von diesem Molekulargewicht zu liefern. Der dimetaphosphimische Ring würde einen Durchschnittswinkel von 90° haben, welcher von dem der Tetrametaphosphimsäure um 45° verschieden ist. Solch ein Ring sollte noch viel weniger stabil sein als der von Heptametaphosphimsäure, und daher ist es ganz wahrscheinlich, daß er unfähig ist, als solcher zu bestehen und nur als Hydrat, $P_2N_2O_6H_6$, bestehen kann. Dies ist vielleicht die Säure, welche GLADSTONE² als Pyrophosphodiaminsäure beschreibt.

Die Chloronitridreihe bietet ein Maximum der Stabilität dar in Triphosphonitrilchlorid, aber dieses Maximum ist bei weitem nicht so markiert wie das in der Säurenreihe. Daß ein solches Maximum in einem Falle in einem sechseitigen und in dem anderen Falle in einem achtseitigen Ringe vorkommt und daß die Reihe in einem Falle begrenzt und in dem anderen unbegrenzt ist, bedingt keinen Widerspruch. Triphosphonitrilchlorid ist stabil nur in dem Sinne, daß es in größter Menge gebildet und daß sein Chlor am festesten gehalten wird, während die Säuren stabil genannt werden, um die Schwierigkeit anzudeuten, mit welcher der Ring zersprengt wird. In dem einen Falle besteht die Reihe aus Polymeren von $-PCl_2=N-$ und in dem anderen von $-POOH-NH-$, und die beiden Reihen können also nicht als analog betrachtet werden im stereochemischen Sinne.

Nur Tri- und Tetrametaphosphimsäuren bilden charakteristische Salze. Den Salzen der Säuren mit 5, 6 und 7 Phosphoratomen fehlt das Krystallisationsvermögen gänzlich, indem die Alkalisalze aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als Syrupe ausgefällt werden, welche leicht in die feste Form verwandelt werden können durch absoluten Alkohol, aber immer noch vollständig amorph sind. Die Neigung zu verringerter Acidität der nichtneutralisierten Hydr-

¹ Lieb. Ann. 248, 244.

² Quart. Journ. Chem. Soc. 3, 135, 354; Lieb. Ann. 76, 79; 77, 315; Journ. Chem. Soc. [2] 2, 231.

oxyde, wohlbekannt bei Orthophosphorsäure, ist hier augenscheinlich, und zwar in erhöhtem Maße, je höher man in der Reihe steigt. Trimetaphosphimsäure bildet ein Salz mit 3 Natriumatomen, welches neutral reagiert und von starker Essigsäure nicht zersetzt wird; Tetrametaphosphimsäure giebt leicht Salze mit 2 und 4 Natriumatomen. Das fünfatomige Natriumsalz von Pentametaphosphimsäure ist stark alkalisch und zeigt eine Neigung zu hydrolytischer Dissociation, und dieselbe Neigung ist noch ausgesprochener in den höheren Säuren. Aus diesem Grunde, und wegen ihrer amorphen Natur, ist es unmöglich, Salze einer bestimmten Zusammensetzung zu erhalten von irgend einer der Säuren außer den ersten beiden, wenn man nicht gewisse Bedingungen streng beobachtet. Qualitative Unterschiede zwischen den analogen Salzen der höheren Säuren fehlen fast ganz, und nur ein quantitatives Studium und die Kenntnis ihrer Ableitung dienen dazu, sie zu unterscheiden. Wie bei anderen Phosphorstickstoffsäuren entwickelt sich kein Ammoniak beim Kochen mit Alkalien.

Amide der Metaphosphimsäuren.

GERHARDT¹ hat unter dem Namen „Phosphamid“ einen Körper der empirischen Zusammensetzung PN_2OH_3 beschrieben, welchen er erhielt durch die Einwirkung von Ammoniak und Wasser auf

Phosphorpentachlorid und welchem er die Formel $\text{PO} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ gab.

Dieses entspricht dem Amid einer Metaphosphimsäure, aber seine Eigenschaften deuten an, daß es wahrscheinlich eine Substanz von hohem Molekulargewicht ist. Ich habe versucht, die Amide der ersten drei Metaphosphimsäuren zu erhalten, indem ich die entsprechenden Chloronitride der Einwirkung gasförmigen oder starken wässerigen Ammoniaks aussetzte. Der Versuch war nur teilweise erfolgreich. Das PN -Verhältnis ist manchmal etwas niedriger, als die Formel $(\text{PN}_2\text{OH}_3)_n$ erfordert. Diese Amide haben keine von den Eigenschaften von GERHARDT's Phosphamid, sondern sind äußerst löslich in Wasser, nicht krystallisierbar und instabil und haben schwach saure Eigenschaften, indem sie Alkalimetall- und Silbersalze bilden, welche jedoch von sehr variabler Zusammensetzung und unvollständig ausgeprägten Eigenschaften sind. Wie die Meta-

¹ *Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 188.

phosphimsäuren, geben sie beim Kochen mit Alkali keinen Ammoniak ab, werden aber leicht zersetzt bei Behandlung mit Säuren.

Allgemeiner Überblick.

Die Hauptresultate der vorstehenden Untersuchungen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Es giebt eine Reihe von Körpern von der allgemeinen Formel $(\text{PNCl}_2)_n$, die mit LIEBIG's Phosphorchlornitrid anfängt und sich unbegrenzt aufwärts erstreckt.

2. Jeder dieser Körper liefert bei Verseifung eine Säure mit derselben Anzahl von Phosphor- und Stickstoffatomen.

3. Die ersten vier dieser Säuren existieren in zwei Formen: die Laktamform $(\text{PNO}_2\text{H}_2)_n$ (Metaphosphimsäuren), in welcher n entweder 3, 4, 5 oder 6 ist und welche nur in neutraler oder saurer Lösung gebildet wird, und die Form der offenen Kette $(\text{PNO}_2\text{H}_2)_n + \text{H}_2\text{O}$, welche unter der Einwirkung von Alkalien gebildet wird.

4. Die von dem fünften Chloronitrid, $\text{P}_7\text{N}_7\text{Cl}_{14}$, abgeleitete Säure und möglicherweise auch die Säuren von den höheren Gliedern bilden keine Laktame, sondern behalten die offene Form unter allen Umständen.

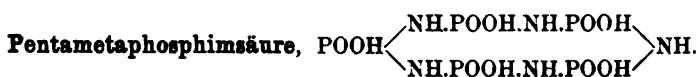
5. Die Eigenschaften dieser Säuren in Bezug auf Stabilität, die Fähigkeit, Laktame zu bilden, und die Beschaffenheit der Zersetzungsprodukte, sind durch stereochemische Erwägungen erklärbar, analog denen, welche v. BAEYER über die Methylenkohlenwasserstoffe und JOH. WISLICENUS über die Laktone veröffentlicht haben.

Experimenteller Teil.

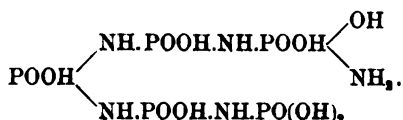
Verseifung der Phosphonitrilchloride. Wie in früheren Abhandlungen dargelegt wurde, wird Triphosphonitrilchlorid bequem verseift, indem man seine ätherische Lösung mit einer wässrigen Lösung von essigsaurem Natrium schüttelt; ebenso schüttelt man eine solche Lösung von Tetraphosphonitrilchlorid mit Wasser; die geringen Mengen von sekundären Zersetzungsprodukten sind leicht zu entfernen. Diese Methoden können nicht auf die höheren Chloride angewandt werden, denn die sekundären, von der freigesetzten Essig- oder Salzsäure gebildeten Produkte können nicht von dem Hauptprodukte getrennt werden, wegen der unkrystallisierbaren Beschaffenheit des letzteren. Eine glatte Verseifung ohne sekundäre

Produkte wird bewirkt, indem man Natriumhydrat in hinreichender Menge gebraucht, um die Lösung immer stark alkalisch zu halten.

4 Teile Chlorid werden in ungefähr 20 Teilen alkoholfreien Äthers aufgelöst und mit einer Lösung von 5 Teilen reinen Natriumhydrats in 20 Teilen Wasser geschüttelt. Eine Flasche mit einem sorgfältig paraffinierten Glasstopfen muß angewandt werden, da Kork unzulässig ist, weil es farbige Produkte veranlaßt, die man nicht entfernen kann. Das Schütteln bewirkt man leicht durch einen Rotator, von einem kleinen elektrischen Motor getrieben, und etwa 50 Stunden reichen hin, die Verseifung zu vollenden. Sobald man findet, daß der Äther so gut wie frei ist von Chloronitriden, wird die alkalische Lösung abgelassen und mit 2 oder 3 Volumen Alkohol behandelt. Dadurch wird das Natriumsalz als ein dicker Syrup niedergeschlagen, welcher wiederholt gewaschen wird, indem man ihn mit 60%igem Alkohol umrührt; dann wird er wieder in Wasser gelöst, mit Alkohol ausgefällt und wieder auf dieselbe Weise gewaschen, bis er frei ist von Natriumchlorid. Er wird dann entwässert durch Umrühren, Kneten und endlich Pulverisieren unter wiederholt erneuerten Mengen von absolutem Alkohol. Nachdem er mehrere Stunden unter absolutem Alkohol gestanden, wird er abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist in jedem Falle etwa 90% der theoretischen, indem das Übrige in der alkoholischen Lösung verloren geht.



Dies ist das Laktam von Amidotetraimidopentaphosphorsäure



Sie existiert in der Laktamform in dem fünfatomigen Silbersalze und wie es scheint in der Lösung der sauren und normalen Salze; in Alkalilösungen aber hat sie wahrscheinlich die offene Form, da das von einer solchen Lösung zubereitete Silbersalz eine dieser Annahme entsprechende Zusammensetzung hat.

Die freie Säure kann erhalten werden, etwas mit Zersetzungsprodukten verunreinigt, indem man das Silbersalz unter Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wobei die Flüssigkeit kühl

gehalten werden muß. Die Lösung hat einen sauren, etwas zusammenziehenden Geschmack und wird durch Alkohol unvollständig in einer gallertartigen Form ausgefällt, ähnlich ausgefallter Thonerde. Dieser Niederschlag zeigt die Reaktion der Salze, ist aber unrein, da Ätzkali die Entwicklung von ein wenig Ammoniak verursacht.

Natriumsalze. Da alle die Natriumsalze amorph sind und durch Alkohol in einer syrupartigen oder klebrigen Form ausgefällt werden, ist es nicht leicht, sie rein zu erhalten. Das auf obige Weise zubereitete Salz enthält etwa 5.4 Natriumatome (Analysen I und II) und bildet ein weißes, sandiges, amorphes Pulver, welches nicht hygroskopisch ist, aber langsam Kohlensäure absorbiert. Unter Wasser wird es zuerst klebrig und löst sich dann langsam auf mit bedeutender Wärmeentwicklung. Salze mit 4 oder mehr Natriumatomen enthalten immer 2 Moleküle Wasser, welche bei 100° beibehalten werden.

Das Pentanatriumsalz, $P_5N_5O_{10}H_5Na_5 + 2H_2O$, wird bereitet, indem man einer Salzlösung, die ein bekanntes Übermaß Natrium enthält, beinahe hinreichend Salpetersäure hinzufügt, um das Übermaß zu neutralisieren, und mit Alkohol ausfällt; oder indem man beinahe neutralisiert mit Essigsäure, mit Phenolphthalein als Indikator, und mit Alkohol ausfällt. Im letzteren Falle aber findet ein kleines Defizit von Natrium statt (Analysen III und IV). Das normale Salz reagiert stark alkalisch und verliert etwas Alkali durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol.

Das Tetranatriumsalz, $P_4N_4O_{10}H_4Na_4 + 2H_2O$, wird erhalten, indem man das rohe Salz in Wasser mit demselben Gewicht 80%iger Essigsäure löst und zweimal mit Alkohol ausfällt. Es ist dem normalen Salze ähnlich, reagiert aber neutral.

Salze mit noch weniger Alkali können erhalten werden durch Ausfällung des rohen Salzes mit Alkohol aus einer Salpetersäurelösung. Dieser Niederschlag ist mehr klebrig als syrupartig, wie bei Salzen mit 4 oder 5 Natriumatomen. Salze mit 5 oder mehr Natriumatomen können auf unbestimmte Zeit ohne Änderung erhalten werden und entwickeln keinen Ammoniak mit Alkalien, während Salze mit weniger Natrium sich allmählich zersetzen.

Zum Zwecke der Analyse wurden die Salze bei 100° getrocknet.

Berechnet		Gefunden:			
für $P_5N_5O_{10}H_5Na_3 + 2H_2O$:		I.	II.	III.	IV.
P	28.64	28.23	28.24	29.10	29.13
N	12.96	12.90	12.86	13.29	13.22
Na	21.27	22.74	22.64	21.54	20.77

I. und II. wurden direkt aus der alkalischen Lösung ausgefällt.

I. $P : N : Na = 5 : 5.02 : 5.42$.

II. $P : N : Na = 5 : 5.03 : 5.40$.

III. und IV. wurden ausgefällt aus einer Lösung, neutralisiert mit Essigsäure und Phenolphthalein.

III. $P : N : Na = 5 : 5.03 : 4.75$.

IV. $P : N : Na = 5 : 5.02 : 4.80$.

Das von einer stark essigsauren Lösung durch Alkohol ausgefallte Salz gab nach Trocknen bei 100° :

Berechnet für $P_5N_5O_{10}H_5.Na_4H + 2H_2O$:		Gefunden:
P	29.85	30.02
Na	17.74	17.71

$P : Na = 5 : 3.97$.

Baryumsalz. Eine Lösung des Natriumsalzes giebt mit Chlorbarium einen dichten Niederschlag von unbekannter Zusammensetzung, unlöslich in Wasser und Essigsäure.

Magnesiumsalze. Pentametaphosphorsäure bildet mehrere Salze mit Magnesium allein, sowie auch doppelte Salze mit Magnesium und anderen Metallen.

Eine Lösung des Natriumsalzes, stark mit Essigsäure angesäuert, giebt mit Magnesiumsalzen einen voluminösen, amorphen Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und nur wenig löslicher in starker Essigsäure. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages, nach Trocknen bei 100° , ist annähernd $P_5N_5O_{10}H_5.Mg_2H + 5H_2O$.

Berechnet		Gefunden:	
für $P_5N_5O_{10}H_5.Mg_2H + 5H_2O$:		I.	II.
P	29.26	28.82	29.05
Mg	9.16	9.52	10.10

I. $P : Mg = 5 : 2.11$.

II. $P : Mg = 5 : 2.22$.

Ein bedeutender Teil der Säure bleibt jedoch in der Lösung, auch bei einem großen Überschuss des Ausfällungsmittels, in Verbindung mit weniger als 2 Magnesiumatomen, und kann durch Alkohol als ein in Wasser lösliches Salz ausgefällt werden. Wird das un-

lösliche Magnesiumsalz in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, und bis zum Anfang eines Niederschlags Ammoniak hinzugefügt, so enthält die Lösung nach dem Filtrieren wesentlich das primäre Salz $(P_5N_5O_{10}H_9)_2Mg$; von dieser Lösung wird durch Silbernitrat ein amorphes Magnesiumsilbersalz mit einer veränderlichen Menge Silber niedergeschlagen. Das primäre Salz ist leicht in Wasser löslich und ist sehr stabil, indem die Lösung keinen Niederschlag giebt mit Ammoniak, Natriumhydroxyd oder Karbonat, auch beim Kochen. Das Magnesium kann nur ausgeschieden werden durch Hinzufügung von Ammoniak und einem alkalischen Phosphat zu der Lösung. Beim Kochen in einer neutralen oder essigsäuren Lösung bildet sich jedoch sofort ein Niederschlag des zweiatomigen Salzes. Auch dieser wird in siedender Natriumkarbonatlösung aufgelöst.

Andeutungen eines intermediären Salzes wurden beobachtet, doch konnte es nicht in reinem Zustande isoliert werden.

Silbersalze. Die Silbersalze der Phosphorstickstoffsäuren sind immer frei von Wasser, und auf ihnen sind deshalb die Formeln der Säuren selbst gegründet. Normale Silbertri- und -tetrametaphosphimate von theoretischer Zusammensetzung lassen sich ohne Schwierigkeit bereiten, und ihre krystallinische Beschaffenheit bürgt für ihre Homogenität. Bei den Silberpentametaphosphimaten jedoch begegnet man derselben Schwierigkeit wie bei den Natriumsalzen; sie sind amorphe, flockige Niederschläge, deren Zusammensetzung einer bestimmten Formel nur dann entspricht, wenn sie unter besonderen Bedingungen gebildet werden. In diesem Falle, wie in anderen in der gegenwärtigen Abhandlung, drückt die wirkliche prozentige Zusammensetzung sehr wenig aus im Vergleich zu der berechneten Zusammensetzung eines bestimmten Salzes. Daher ist es besser, die Resultate der Analyse in einer Molekularformel auszudrücken, die auf die wirklich bestimmten atomischen Beziehungen von Phosphor, Stickstoff und Silber gegründet ist; ein Vergleich der ermittelten prozentigen Zusammensetzung mit der berechneten für Salze der Laktam- und offenkettigen, Phosphor und Silber in demselben Verhältnis enthaltenden Salze zeigt sofort, welcher dieser Säuren das Salz zugeschrieben werden muß.

Die Zusammensetzung der Niederschläge hängt durchaus von den relativen Mengen der reagierenden Körper ab, und auch die freie Säure kann fast gänzlich niedergeschlagen werden, wenn nur ein genügendes Übermaß Silber benutzt wird. Die untersuchten Präparate wurden zubereitet, indem eine Lösung von 1 g Natrium-

salz in 50 ccm Wasser mit 55 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. Silbernitratlösung niedergeschlagen wurde. Dem Natriumsalze wurde hinreichend Salpetersäure hinzugefügt, um ein Salz von bekannter Zusammensetzung hervorzubringen. Unter diesen Umständen fand man, daß ein Salz mit 4 Natriumatomen fast genau das normale Salz giebt, $P_5N_5O_{10}H_6Ag_5$ (Analysen III, IV, VI), indem die Anzahl der Silberäquivalente in dem Niederschlage immer die Anzahl der Natriumäquivalente übertrifft. Bis zu 5 Silberatomen sind die Niederschläge weiß, mit mehr Silber werden sie mehr und mehr gelb im Verhältnis zu der Menge Silber, die sie enthalten. Ein Überschufs von 0.3 Atomen über die Norm verleiht eine merkliche gelbe Färbung. Die Salze bleiben unangegriffen von Licht oder von Wärme bei 100° und werden durch kalte Ätzalkalilösung¹ zersetzt, mit Ausscheidung von Silberoxyd.

Verhältnis: P : N : Ag		P	N	Ag
I. 5 : 5.02 : 5.18	$P_5N_5O_{11}H_{6.02}Ag_{5.18}$	16.03	7.26	57.80
	$P_5N_5O_{10}H_{4.02}Ag_{5.18}$	16.34	7.39	58.88
	Gefunden	16.31	7.41	58.76
II. 5 : 5.06 : 5.32	$P_5N_5O_{11}H_{6.06}Ag_{5.32}$	15.79	7.15	58.45
	$P_5N_5O_{10}H_{4.06}Ag_{5.32}$	16.09	7.28	59.55
	Gefunden	16.04	7.35	59.37
III. 5 : 5.04 : 4.95	$P_5N_5O_{11}H_{7.04}Ag_{4.95}$	16.45	7.45	56.66
	$P_5N_5O_{10}H_{5.04}Ag_{4.95}$	16.77	7.59	57.77
	Gefunden	16.75	7.64	57.69
IV. 5 : 4.96 : 4.96	$P_5N_5O_{11}H_{7.04}Ag_{4.96}$	16.45	7.45	56.66
	$P_5N_5O_{10}H_{5.04}Ag_{4.96}$	16.77	7.59	57.77
	Gefunden	16.77	7.53	57.82
V. 5 : 5.04 : 5.15	$P_5N_5O_{11}H_{6.04}Ag_{5.15}$	16.09	7.28	57.65
	$P_5N_5O_{10}H_{4.04}Ag_{5.15}$	16.40	7.42	58.75
	Gefunden	16.32	7.45	58.46
VI. 5 : 5.05 : 4.97	$P_5N_5O_{11}H_{7.05}Ag_{4.97}$	16.42	7.43	56.78
	$P_5N_5O_{10}H_{5.05}Ag_{4.97}$	16.74	7.57	57.89
	Gefunden	16.82	7.59	57.51

In der vorstehenden Tabelle sind die angegebenen Molekularformeln gegründet auf das Verhältnis von Phosphor zu Silber, wie es wirk-

¹ $P_5N_5O_6H_3Ag_3$ wird kaum angegriffen durch Kochen mit starker Ätzkalilösung, und $P_4N_4O_6H_4Ag_4$ wird kaum im Kalten angegriffen, wird aber durch Kochen sogleich zersetzt.

lich bestimmt und auf die Säuren $P_5N_5O_{10}H_{10}$ und $P_5N_5O_{11}H_{11}$, bezogen wurde. Ein Vergleich zeigt, dass die Salze von der ersteren, einer wirklichen Metaphosphimsäure, abgeleitet sind. Die Salze wurden bei 100° getrocknet.

Tri- und Tetrametaphosphimsäure, von Ammoniaklösung durch einen Überschuss von Silbernitrat ausgefällt, geben amorphe gelbe Salze von der Zusammensetzung $P_3N_3O_7H_2Ag_6$ resp. $P_4N_4O_9H_2Ag_8$.¹ Diese sind Salze der Säuren der offenen Kette. Ein ähnliches Salz erhält man, indem eine Ammoniaklösung von Pentametaphosphimsäure durch Silbernitrat gefällt wird; aber dessen weniger sauren Beschaffenheit gemäß erreicht die Quantität Silber nicht 10 Atome, indem sie in dem analysierten Exemplar nur 8.76 Atome beträgt, aber die Ziffern entsprechen sehr nahe einem Salze von Amidotetraimidopentaphosphorsäure, $P_5N_5O_{11}H_{11}$, eher als der Pentametaphosphimsäure. Bei 100° getrocknet gab es:

Verhältnis:

P:Ag

5:8.76	{	$P_5N_5O_{11}H_{11.24}Ag_{8.76}$	11.49	70.04
		$P_5N_5O_{10}H_{10.24}Ag_{8.76}$	11.64	70.98
		Gefunden	11.48	70.08

Es ist also ersichtlich, dass in alkalischer Lösung die Metaphosphimsäuren offenkettige Säuren werden, gerade wie Laktone und Laktame γ - und δ -Oxy- und Amidosäuren geben. Beim Trocknen auf 100° werden die gelben Silbersalze grau ohne Gewichtsverlust, wahrscheinlich wegen Ausscheidung von Silberoxyd. Dies rührt vielleicht von einer Neigung her, zu der Laktamform zurückzukehren, eher mit Ausscheidung von Silberoxyd als von Wasser.

Zersetzung von Pentametaphosphimsäure. Pentametaphosphimsäure ist bedeutend stabiler in saurer Lösung als Trimetaphosphimsäure. In meiner Abhandlung über die letztere habe ich ausführlich ihre Zersetzungsprodukte beschrieben, wenn sie von Salpetersäure angegriffen wird.² Unter identischen Bedingungen wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit von Pentametaphosphimsäure viel kleiner gefunden. Wegen dieser grösseren Stabilität giebt die

¹ *Amer. Chem. Journ.* 18, 651, 788. Die Formel $P_4N_4O_9Ag_8$ wurde dort dem Persilbersalze von Tetrametaphosphimsäure zugeschrieben; eine nochmalige Berechnung der Analysen in der obigen Weise zeigt jedoch, dass sie viel eher der offenen Form $P_4N_4O_9H_2Ag_8$ entsprechen, mit einem kleinen Ueberschuss an Silber.

² *Amer. Chem. Journ.* 18, 653.
Z. anorg. Chem. XIX.

Wirkung von heißer Essigsäure befriedigendere Resultate. Es wurde kein Versuch gemacht, alle Produkte zu isolieren, da diese zahlreich und die analytischen Schwierigkeiten bedeutend sind. Die folgenden wurden identifiziert:

Tetrametaphosphorsäure . .	$P_4N_2O_8H_8$.
Triimidotetraphosphorsäure .	$P_4N_8O_{10}H_8$.
Diimidotriphosphorsäure . .	$P_3N_2O_8H_7$.
Orthophosphorsäure	H_3PO_4 .

5 Teile Natriumpentametaphosphimat werden in 15 Teilen Wasser aufgelöst, 5 Teile starke Essigsäure hinzugefügt und die Lösung im Wasserbade erhitzt. Die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages von Natriumtetrametaphosphimat fängt an in ungefähr 15 Minuten und dauert vielleicht 8 Stunden fort, worauf die Lösung mit Chlormagnesium keinen Niederschlag giebt, was die Abwesenheit von Pentametaphosphimat andeutet. Das Natriumtetrametaphosphimat wird gänzlich niedergeschlagen, da es in einer Lösung von Natriumsalzen unlöslich ist. Es wird abfiltriert und etwas gewaschen mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat. Das Filtrat wird auf etwa die Hälfte konzentriert, unter Zusatz von ungefähr 5 Teilen von festem Natriumacetat, worauf Natriumtriimidotetraphosphat sich ausscheidet, in der Form von flachen Prismen oder Platten, welche mit etwas gesättigter Natriumacetatlösung gewaschen werden, worauf sie gereinigt werden durch Auflösung in Wasser und Ausscheidung durch Alkohol, oder durch die Hinzufügung von festem Natriumacetat zu ihrer heißen Lösung. Wird das Filtrat noch weiter konzentriert, so erhält man oft große Platten, welche mit Silbernitrat und Salpetersäure einen krystallinischen Niederschlag des charakteristischen Silbersalzes von Diimidotriphosphorsäure, $P_3N_2O_8H_4Ag_3$,¹ geben. Keine befriedigende und sichere Methode kann angegeben werden, um diese beiden Säuren zu trennen.

Das auf diese Weise erhaltene Tetrametaphosphimat hat gewöhnlich die Form von Spindeln, doch wenn es gut ausgebildet ist, so besteht es aus glänzenden Doppelpyramiden. Es war nicht beobachtet worden, als die Abhandlung über Tetrametaphosphimsäure geschrieben wurde. Es ist augenscheinlich ein saures Natriumsalz, da es sich nur in Gegenwart von Essigsäure oder einer beschränkten Menge einer stärkeren Säure bildet. Es wurde auch

¹ *Amer. Chem. Journ.* 18, 657.

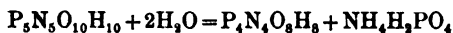
direkt von dem ursprünglichen Präparat der Säure erhalten, wurde aber nicht analysiert, da es schwierig ist, eine hinreichende Menge davon, unvermischt mit freier Säure zu erlangen. Es ist mäßig löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Lösungen von Natriumsalzen, und ist sehr charakteristisch für diese Säure. Das rohe Salz wurde in Ammoniak aufgelöst, unter Zufügen von etwas Ammoniumnitrat und durch Salpetersäure niedergeschlagen als $P_4N_4O_8H_6(NH_4)_2$.¹ Das Ausfallen ist fast quantitativ. Dieses reine Salz wurde in Ammoniak aufgelöst, und nachdem es mit viel Wasser verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert worden, wurde es durch einen Überschuss von Silbernitrat niedergeschlagen in der Form des charakteristischen $P_4N_4O_8H_4Ag_4$. Dieses ergab:

Berechnet für $P_4N_4O_8H_4Ag_4$:	Gefunden:
P 16.68	16.88
N 7.55	7.56
Ag 58.08	57.51

Die freie Säure wurde erhalten durch Zersetzung des Silbersalzes mit Salzsäure, in der charakteristischen Form von schwer löslichen Nadeln. Es ergab:

Berechnet für $P_4N_4O_8H_6 + 2H_2O$:	Gefunden:
P 35.22	35.08
N 15.94	15.75

Ein Vergleich der sauren Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze und des neutralen Ammoniumsalzes mit den von einem Präparat Tetrametaphosphorsäure aus Tetraphosphonitrilchlorid zubereiteten Salzen zeigt, daß sie in Form identisch sind. Die Ausbeute von Tetrametaphosphorsäure scheint fast unabhängig zu sein von Proportionen und Konzentration und war ungefähr 12% der von der Gleichung



erforderten.

Triimidotetraphosphorsäure, $PO(OH)_2 \cdot NH \cdot POOH \cdot NH \cdot POOH \cdot NH \cdot PO(OH)_2$. Das Natriumsalz dieses dritten Gliedes der Imidophosphorsäurenreihe² krystallisiert gut in kleinen rhombischen oder sechseckigen Platten. Die erhaltenen Präparate wurden nicht analysiert, sondern in das Silbersalz verwandelt. Nach Analogie mit $P_3N_2O_8H_4Na_3$ ist es kaum zweifelhaft, daß es das saure Salz ist,

¹ *Amer. Chem. Journ.* 18, 786.

² *Amer. Chem. Journ.* 18, 635, 653.

$P_4N_3O_{10}H_4Na_4$. Es ist leicht in Wasser löslich, aber fast unlöslich in einer gesättigten Natriumacetatlösung oder in verdünntem Alkohol. Es giebt einen Niederschlag mit Magnesiumnitrat nur in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumchlorid, worauf ein voluminöser Niederschlag erfolgt, welcher beim Stehen sich in winzige krystallinische Kügelchen verwandelt.

Silbertriimidotetraphosphat, $P_4N_3O_{10}H_4Ag_4$, wird erhalten als ein amorpher weißer Niederschlag, indem man einer mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung des Natriumsalzes Silbernitrat hinzusetzt. Bei langem Stehen unter seiner Mutterlauge wird es krystallinisch, und diese Änderung vollzieht sich in einigen Augenblicken, wenn der Niederschlag ausgewaschen wird, wobei er zu einem schweren, sandigen, krystallinischen Pulver zusammenschrumpft, ein Vorgang, der sehr charakteristisch ist. Dieselbe Änderung kann man unter dem Mikroskope in dem teilweise gewaschenen Salze beobachten, indem der amorphe Teil sich in winzige Körperchen verwandelt, die lebhafte Brown'sche Bewegung zeigen und sich zu Prismen scharen, die lang und spitzig, oft an den Enden gebüschelt und dem Ansehen nach nicht von Silbertetrametaphosphimat zu unterscheiden sind. Von einer entschieden sauren Lösung wird das Salz langsam und ohne die amorphe Zwischenform ausgefällt.

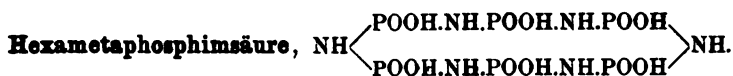
Das Salz gab nach Trocknen bei 100° :

	Berechnet	Gefunden:	
	für $P_4N_3O_{10}H_4Ag_4$:	I.	II.
P	16.26	16.48	16.48
N	5.52	5.62	5.55
Ag	56.58	56.61	57.18

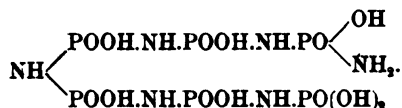
I. P : N : Ag 4 : 3.03 : 3.96.

II. P : N : Ag 4 : 2.98 : 3.99.

Triimidotetraphosphorsäure konnte nicht erhalten werden aus Tetrametaphosphimsäure, da sie viel weniger stabil ist als die letztere. Sie wird deshalb wahrscheinlich abgeleitet von der Zerspaltung der Kette von Phosphor- und Stickstoffatomen, gebildet durch die Hydrolyse des Pentametaphosphimringes.



Dies ist das Laktam von Amidopentimidohehexaphosphorsäure,



Es wird erhalten als Natriumsalz durch Verseifung von Hexaphosphonitrilchlorid in ätherischer Lösung durch Natriumhydroxyd auf die oben beschriebene Weise. In neutraler oder saurer Lösung hat es die Laktamform, wie es die Zusammensetzung des Silbersalzes andeutet, aber in alkalischer Lösung hat es mutmaßlich die offene Form. Die freie Säure, welche man in Lösung erhält, indem man das Silbersalz unter Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, hat eher einen zusammenziehenden als einen sauren Geschmack und kann nicht in fester Form rein erhalten werden, da sie nicht durch Alkohol niedergeschlagen wird, und die Lösung bei dem Verdunsten viel Zersetzung erleidet und einen gummiartigen Rückstand zurückläßt.

Natriumhexametaphosphimat, $\text{P}_6\text{N}_6\text{O}_{12}\text{H}_6\text{Na}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die Eigenschaften dieses Salzes sind wesentlich dieselben wie die des entsprechenden Pentametaphosphimats. Wenn es einen Überschuss von Alkali enthält, ist es stabil, aber bei einem Untermaß von Alkali zersetzt es sich ziemlich rasch. Ein Salz von annähernd normaler Zusammensetzung läßt sich erhalten, indem man der Lösung eines Präparates mit mehr als 6 Natriumatomen hinreichend Sulpetersäure hinzufügt, um den Überschuss zu neutralisieren, und durch Alkohol ausfällt (Analysen III und IV). In der folgenden Tabelle sind die Resultate ausgedrückt in Formeln, die auf das bestimmte Verhältnis P:Na gegründet sind. Die Proben wurden bei 100° getrocknet.

Verhältnis:					
P:	N:Na		P	N	Na
I. 6:6.02:6.35	{	$\text{P}_6\text{N}_6\text{O}_{12}\text{H}_{5.95}\text{Na}_{6.95} + 2\text{H}_2\text{O}$	28.62	12.95	22.50
		Gefunden	28.55	12.96	22.45
II. 6:—:6.46	{	$\text{P}_6\text{N}_6\text{O}_{12}\text{H}_{5.24}\text{Na}_{6.46} + 2\text{H}_2\text{O}$	28.51	—	22.80
		Gefunden	28.31	—	22.63

Verhältnis:			
P : N : Na			
		P	N Na
III. 6 : 6.04 : 5.93	$P_6N_6O_{12}H_{8.07}Na_{5.93} + 2H_2O$	29.02	13.14 21.31
	Gefunden	29.13	13.27 21.38
IV. 6 : 6.05 : 5.94	$P_6N_6O_{12}H_{8.06}Na_{5.94} + 2H_2O$	29.02	13.14 21.31
	Gefunden	29.16	13.29 21.43
V. 6 : — : 4.60	$P_6N_6O_{12}H_{7.40}Na_{4.60} + 2H_2O$	31.05	— 17.70
	Gefunden	30.89	— 17.60

- I. und II. ausgefällt von Lösungen, enthaltend ein Übermaß von Alkali.
 III. und IV. von Lösung, worin der Überschufs über 5Na neutralisiert war.
 V. von Lösung in großem Überschufs von Essigsäure.

Magnesiumsalz. Eine Lösung des Natriumsalzes, durch Magnesiumnitrat niedergeschlagen, in Gegenwart von Essigsäure, unter genau denselben Bedingungen, die beobachtet wurden in der Vorbereitung des entsprechenden Pentametaphosphimats, gab ein Salz, welches dem letzteren sehr ähnlich ist, aber sich keiner bestimmten Formel nähert (gefunden $P:Mg=6:2.43$). Das Ausfällen ist durchaus nicht vollständig, da vieles in der Lösung bleibt als ein Salz, das durch Alkohol niedergeschlagen werden kann, nicht durch Kochen mit Alkalien zersetzt wird und im allgemeinen dem primären Salze der Pentametaphosphimsäure ähnelt.

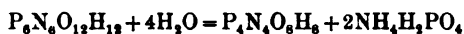
Silberhexametaphosphimat, $P_6N_6O_{12}H_8Ag_6$. Das Silber-salz, aus dem Natriumsalze bereitet, wechselt in Zusammensetzung je nach den relativen Mengen der reagierenden Körper und nach der Menge des Natriums. Es wurde in normaler Zusammensetzung erhalten, indem 1 g Natriumsalz in 50 ccm Wasser aufgelöst und hinreichend Salpetersäure hinzugefügt wurde, um ein Salz mit 5.75 Natriumatomen zu bilden, worauf mit 50 ccm $\frac{1}{6}$ -norm. Silber-nitrat (Analysen III und IV) ausgefällt wurde. Es ähnelt dem entsprechenden Pentametaphosphimat, ist aber etwas mehr gallertartig. Ein Überschufs an Silber über 6 Atome färbt es gelb. Es wird im Kalten durch Ätzkalilösung zersetzt mit Ausscheidung von Silberoxyd. Die in der folgenden Tabelle gegebenen Analysen von bei 100° getrockneten Präparaten zeigen, dafs es von der wirklichen Hexametaphosphimsäure, $P_6N_6O_{12}H_{12}$, abgeleitet ist.

Verhältnis:			
P : N : Ag			
		P	N Ag
I. 6 : 6.08 : 5.65	$P_6N_6O_{12}H_{8.85}Ag_{5.65}$	16.97	7.68 55.60
	$P_6N_6O_{12}H_{8.85}Ag_{5.65}$	17.26	7.81 56.53
	Gefunden	17.23	7.89 56.48

Verhältnis:			P	N	Ag
P : N : Ag					
II. 6 : — : 6.21	{	$P_6N_6O_{18}H_{7.79}Ag_{6.21}$	16.09	—	57.97
		$P_6N_6O_{18}H_{5.79}Ag_{6.21}$	16.35	—	58.89
		Gefunden	16.29	—	58.64
III. 6 : 5.99 : 5.93	{	$P_6N_6O_{18}H_{8.03}Ag_{5.98}$	16.44	7.44	57.02
		$P_6N_6O_{18}H_{6.03}Ag_{5.98}$	16.71	7.56	57.95
		Gefunden	16.70	7.54	57.90
IV. 6 : 6.04 : 6.02	{	$P_6N_6O_{18}H_{7.98}Ag_{6.02}$	16.38	7.41	57.18
		$P_6N_6O_{18}H_{5.98}Ag_{6.02}$	16.65	7.54	58.02
		Gefunden	16.57	7.54	57.80

Ein gelbes Salz wird erhalten durch Niederschlagen der Ammoniaklösung mit Silbernitrat.

Zersetzung von Hexametaphosphimsäure. Das Natriumsalz, mit Essigsäure erhitzt, gibt Tetrametaphosphimsäure, welche in der oben beschriebenen Weise isoliert wurde. Die Ausbeute ist etwa 30% von der durch die Gleichung:



erforderten.

Nach der Reinigung wurde es in das Silbersalz verwandelt, welches ergab:

Berechnet für $P_4N_4O_6H_8Ag_4$:			Gefunden:
P	16.68		16.63
N	7.55		7.50
Ag	58.08		57.58

P : N : Ag = 4 : 3.99 : 3.98.

Ein Vergleich der Krystalle der freien Säure und der sauren und neutralen Ammoniumsalze, des sauren Kaliumsalzes, neutralen Natriumsalzes und Silbersalzes mit ähnlichen Präparaten aus Tetraphosphonitrilchlorid bereitet, zeigte, daß sie identisch waren.

Die Zersetzungsprodukte wurden nicht weiter studiert.

Amidoheximidoheptaphosphorsäure, $P_7N_7O_{16}H_{16}$.

Die Verseifung von Heptaphosphonitrilchlorid wird bewirkt in der gewöhnlichen Weise durch Natriumhydroxyd. Wie schon angedeutet, giebt diese Säure nicht das Laktam, Heptametaphosphimsäure, auch nicht in saurer Lösung; das Silbersalz hat die Zusammensetzung eines Salzes der offenkettigen Säure.

Natriumsalz. Die Eigenschaften dieses Salzes sind ähnlich denen von Natriumpenta- und Hexametaphosphimat. Im Vakuum bei 100° getrocknet ergab es:

Berechnet für $P_7N_7O_{15}H_{8.57}Na_{7.48} + 2H_2O$:	Gefunden:
P 28.16	28.31
Na 22.19	22.31

P : Na = 7 : 7.43.

Silbersalz, $P_7N_7O_{15}H_8Ag_7$. Um ein Salz von normaler Zusammensetzung zu erhalten, wird 1 g Natriumsalz in 50 ccm Wasser aufgelöst, hinreichend Salpetersäure hinzugefügt, um ein Salz mit 6.85 Natriumatomen zu bilden, und mit 50 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. Silbernitrat ausgefällt. Mehr Natrium oder Silbernitrat giebt ein Salz reicher an Silber. Das Salz bildet einen weissen, halb gallertartigen Niederschlag, welcher im Vakuum zu durchscheinenden, spröden Klumpen trocknet, welche pulverisiert, wieder im Vakuum getrocknet und dann sorgfältig bis zu konstantem Gewicht getrocknet wurden bei 100°.

Verhältnis:		P	N	Ag
P : N : Ag				
I. 7 : — : 6.93	$P_7N_7O_{15}H_{9.07}Ag_{6.93}$	16.55	—	56.99
	$P_7N_7O_{14}H_{7.0}Ag_{6.93}$	16.77	—	57.77
	Gefunden	16.44	—	56.61
II. 7 : — : 7.21	$P_7N_7O_{15}H_{8.79}Ag_{7.21}$	16.17	—	57.97
	$P_7N_7O_{14}H_{6.79}Ag_{7.21}$	16.40	—	58.76
	Gefunden	16.21	—	58.09
III. 7 : — : 7.08	$P_7N_7O_{14}H_{8.23}Ag_{7.08}$	16.35	—	57.51
	$P_7N_7O_{14}H_{6.23}Ag_{7.08}$	16.57	—	58.30
	Gefunden	16.27	—	57.27
IV. 7 : 7.04 : 7.03	$P_7N_7O_{15}H_{8.97}Ag_{7.03}$	16.41	7.43	57.35
	$P_7N_7O_{14}H_{6.97}Ag_{7.03}$	16.64	7.53	58.16
	Gefunden	16.35	7.44	57.14

Diese Ziffern setzen es ausser Zweifel, daß die Säure die offene Form $P_7N_7O_{15}H_{16}$ hat.

Die Zersetzung des Natriumsalzes durch Essigsäure erzeugt eine bedeutende Menge Tetrametaphosphimsäure, charakterisiert durch ihre krystallinische Form und die ihrer Salze.

Höhere Säuren. Von den höheren Säuren der Reihe läßt sich nur wenig sagen. Das von der Zubereitung der Chloronitride

übriggebliebene Öl, welches ein durchschnittliches Molekulargewicht hat, das der Formel $P_{11}N_{11}Cl_{22}$,¹ nahe entspricht, giebt bei Verseifung eine Mischung von Natriumsalzen welche, durch Alkohol in einer entschieden klebrigen Form niedergeschlagen, von Säuren zersetzt werden und Tetrametaphosphim-, Diimidotriphosphor- und Triimidotetraphosphorsäure geben. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Amide von Metaphosphimsäuren.

Amide von $P_3N_3O_6H_6$. Trocken es Ammoniakgas wirkt langsam auf eine Lösung von $P_3N_3Cl_6$ in absolutem Äther, wobei die ersten

Produkte Ammoniumchlorid und das Chloramid $P_3N_3 \begin{matrix} \text{Cl}_4 \\ \text{(NH}_2\text{)}_2 \end{matrix}$ sind.²

Letzteres bleibt in der Lösung und wird nach und nach weiter angegriffen, ist aber das einzige Produkt der Reaktion, das in Äther löslich ist; durch weitere Einwirkung von Ammoniak wird das Chlor weiter substituiert, aber nie ganz, und das Reaktionsprodukt wird niedergeschlagen, mit Ammoniumchlorid vermischt. Wird dies mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und mit hinreichend Silbernitrat behandelt, um das Chlor auszufällen, so erhält man eine Lösung, welche bei fraktioniertem Ausfällen mit Silbernitrat das Silbersalz eines Amids gab mit dem Verhältnis $P:N:Ag=3:6.27:2.01$. Eine

ätherische Lösung von $P_3N_3 \begin{matrix} \text{Cl}_4 \\ \text{(NH}_2\text{)}_2 \end{matrix}$, geschüttelt mit Natriumhydr-

oxydlösung, giebt das Natriumsalz des Diamids von Trimetaphosphimsäure, aus welchem das Chlor entfernt werden kann, indem man mit Salpetersäure neutralisiert und die berechnete Menge Silbernitrat hinzufügt. Aus dem Filtrate kann das Amid niedergeschlagen werden als ein amorphes Silbersalz. Es gab das Verhältnis $P:N:Ag=3:4.88:3.51$. Wird $P_3N_3Cl_6$, $P_4N_4Cl_8$ oder $P_5N_5Cl_{10}$ in Ätherlösung mit Ammoniak von dem spezifischen Gewicht von .90 geschüttelt, so erfolgt zuerst eine starke Reaktion, wodurch ein Teil des Chlors ersetzt wird. Schüttelt man 2 oder 3 Stunden, so wird das übrige entfernt. Der Überschufs von Ammoniak wurde entfernt aus der wässerigen Lösung durch Durchblasen von Luft und das Chlor durch die theoretische Menge Silbernitrat. Die auf diese Weise erhaltenen Ammoniumsalze der Amide wurden durch

¹ Amer. Chem. Journ. 19, 793.

² Amer. Chem. Journ. 17, 286.

Alkohol niedergeschlagen als Syrupe, welche unter absolutem Alkohol nicht gehärtet werden können. Werden diese Lösungen durch Silbernitrat gefällt nach Hinzufügen von etwas Ammoniak, so erhält man amorphe, weiße Niederschläge der Amidsilbersalze, welche keine bestimmte Zusammensetzung zeigen. Die Analyse ergab die folgenden atomischen Verhältnisse:

$$\text{Amid von } P_3N_3Cl_6 \quad P:N:Ag = \begin{cases} 3:5.80:2.20. \\ 3:5.96:3.36. \\ 3:6.54:3.08. \end{cases}$$

$$,, \quad ,, \quad P_4N_4Cl_8 \quad P:N:Ag = \begin{cases} 4:8.80:4.82. \\ 4:9.28:4.03. \end{cases}$$

$$,, \quad ,, \quad P_5N_5Cl_{10} \quad P:N:Ag = 5:10.16:2.64.$$

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß die Amide von sehr veränderlicher Zusammensetzung sind. Da sie amorph und sehr instabil sind, so ist es unwahrscheinlich, daß bestimmte Körper auf diese Weise erhalten werden können. Die Silbersalze werden durch Kaliumhydroxydlösung gelb gefärbt, indem ein Teil des Amids in die Lösung übergeht, und ein Salz mit einem höheren Gehalt Silber gebildet wird.

U. S. Geological Survey, Washington, D. C., August 1898.

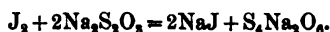
Bei der Redaktion eingegangen am 10. September 1898.

Volumetrische Bestimmung des Goldes und Platins.

Von

HEINRICH PETERSON.

Jodkalium bewirkt in vielen Metalllösungen eine partielle Reduktion des betreffenden Metallsalzes unter Abscheidung elementaren Jods, das bei Anwesenheit von überschüssigem Kaliumjodid in Lösung geht. War die Lösung des Metallsalzes farblos oder bis zur Farblosigkeit mit Wasser verdünnt, so nimmt sie sofort nach Zusatz von Jodkalium eine gelbe oder gelbbraune Färbung an. — Diese Färbung kann durch Zufügen einer Natriumthiosulfatlösung wieder zum Verschwinden gebracht werden. — Der hierbei stattfindende Vorgang ist eine Art Oxydationserscheinung, wie sie durch Einwirkung von Jod auf oxydationsfähige Säuren und auf die Halogenverbindungen der Metalloide häufig veranlaßt wird; sie vollzieht sich hier im Sinne folgender Gleichung:



1 Mol. Jod (J_2) erfordert also zur völligen Absorption 2 Mol. Natriumthiosulfat ($2Na_2S_2O_3$); dabei entstehen 2 Mol. Jodnatrium ($2NaJ$) und 1 Mol. Natriumtetrathionat ($Na_2S_4O_6$).

Da nun das Molekulargewicht des Jods 254 und das des wasserfreien Natriumthiosulfats 158 beträgt, so zeigen $2 \times 158 = 316$ Gewichtsteile des letzteren 254 Gewichtsteile Jod, und umgekehrt 254 Gewichtsteile dieses Körpers genau 316 Gewichtsteile des Thiosulfats an.

Es läßt sich also diese Reaktion ebensowohl zur quantitativen Bestimmung von Jod, wie auch zu jener von Natriumthiosulfat benutzen. Vorausgesetzt wird nur, daß die zur Erzielung des beabsichtigten Effekts verbrauchte Menge des korrelierten Reaktivs bekannt ist.

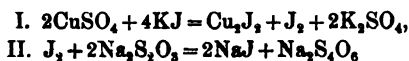
So wurde z. B. der Titer der bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen zur Jodbestimmung verwendeten Natriumthiosulfatlösung

mittels einer Jodlösung von bekanntem Gehalte festgestellt. Die durch Auflösen von 2.53 g krystallisiertem Natriumthiosulfat im Liter destillierten Wasser erhaltene Lösung sollte, da 1 Mol. des krystallisierten Salzes als eine Verbindung von 1 Mol. wasserfreien Natriumthiosulfats mit 5 Mol. Krystallwasser gilt, und das Molekulargewicht des Wassers = 18 ist: $\frac{158 \times 2.53}{158 + 5 \times 18} = 1.611$ g wasserfreies Salz enthalten; die Titration ergab jedoch 1.76 g im Liter.

Mit der so justierten Lösung wurde zunächst in mehreren Versuchen die Menge Jods bestimmt, die aus einer Jodkaliumlösung durch eine genau bekannte Menge Kupfersulfat in Freiheit gesetzt wird.

Es wurden zu diesem Zwecke 10 ccm einer Kupfersulfatlösung, wie sie FEHLING für die Traubenzuckerbestimmung empfiehlt (69.2 g Sulfat = 17.5 g Cu im Liter), auf 0.5 Liter verdünnt, so daß im Kubikcentimeter 0.35 mg reines Kupfer enthalten waren. Davon wurden je 10 ccm zur Probe verwendet. Die mit einigen Tropfen klarer Stärkelösung und mit der ausreichenden Menge Jodkali versetzten Proben erforderten zur Entfärbung der durch Jodstärke gebläuten Flüssigkeit in den fünf der Reihe nach angestellten Versuchen, vollkommen übereinstimmend, 5 ccm der Thiosulfatlösung vom angeführten Titer.

Da nach den Umwandlungsgleichungen:



durch 2 Mol. wasserfreien Natriumthiosulfats (=316 Gewichtsteile) genau 2 Atome Kupfer (=126 Gewichtsteile) angezeigt werden, so entspricht den verbrauchten 5 ccm der Reagenzflüssigkeit, in voller Übereinstimmung mit dem wirklichen Gehalte der Probenflüssigkeit, ein Kupfergehalt von

$$\frac{1.76 \times 5 \times 126}{316} = 3.5 \text{ mg.}$$

Wenn also genügend Jodkalium zugesetzt wird, so verläuft diese von DE HAEN¹ für die titrimetrische Bestimmung des Kupfers empfohlene Reaktion glatt und giebt vollkommen genaue Resultate. Angesichts dieser Thatsache erscheint BALLINYS Bemerkung,² daß die nach der Methode DE HAEN's erhaltenen Resultate immer ungenau aus-

¹ *Ann. Chem. Pharm.* 91, 237.

² *Probierkunde* 1879, 264.

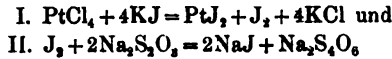
fallen und oft bedeutend von dem wahren Kupfergehalte abweichen, nicht zutreffend. Wenn auch das Kupferjodür teilweise von dem überschüssig vorhandenen Jodkalium aufgelöst wird, so übt doch dieser Umstand auf den Ausfall der Titration keinen Einfluss; denn es handelt sich ja hier nicht um das Gewicht des ausgefällten Jodürs, sondern um die Menge des ausgeschiedenen Jods, die, vorausgesetzt, daß Jodkalium in genügender Menge vorhanden ist, bei einer und derselben Gewichtsmenge Kupfer immer die gleiche bleibt, ob nun ein Teil des gebildeten Jodürs in Lösung geht oder nicht. In Lösung vorhandenes Kupferjodür könnte nur dann die Probe beeinträchtigen, wenn sich durch Wechselwirkung der gelösten Salze ein Thiosulfat-Doppelsalz bildete, wie dies bekanntermaßen bei Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Silberjodid und -Chlorid der Fall ist:



Würde im Verlaufe der dem DE HAEN'schen Verfahren zugrunde liegenden Reaktion eine analoge Kupferverbindung wirklich gebildet, so könnten unmöglich Resultate erhalten werden, welche, wie die obigen, der theoretischen, in den vorangeführten Gleichungen ausgedrückten Forderung absolut genau entsprechen und, zwar um so weniger, als bei den einzelnen Versuchen keineswegs eine bestimmte Menge Jodkalium, sondern variable Quantitäten einfach im Überschuss nach beiläufiger Schätzung zur Anwendung kamen.

Die nächsten Versuche dieser Art wurden mit Platinlösung angestellt, um zu erfahren, ob sich auf das Verhalten dieses Metalls im aufgelösten Zustande gegen eine Lösung von Jodkalium und Natriumthiosulfat eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung desselben begründen lasse. Es wurde eine ungewogene Menge Kaliumplatinchlorid in einer ziemlich konzentrierten kalten Jodkaliumlösung aufgelöst, und die dunkelbraunrote Flüssigkeit sodann ohne Zusatz von Stärkelösung bis zum völligen Verschwinden der roten, bzw. bis zum Eintritte einer rein citronengelben Färbung mit Natriumthiosulfat versetzt. 5 ccm der rotbraunen Platinlösung erforderten hierzu im Durchschnitt von 6 aufeinander folgenden Proben 2.4 ccm der Titerflüssigkeit. Hiermit wohlübereinstimmend erheischten 10 ccm derselben Probenflüssigkeit im Durchschnitt von 2 Proben 4.7 ccm und 25 ccm davon im Mittel von 2 Proben 12 ccm Natriumthiosulfatlösung von der angegebenen Stärke.

Angenommen wurde, daß sich der Prozeß gemäß den Gleichungen:



vollziehe und dafs somit 1 Atom Platin (194 Gewichtsteile) durch 2 Mol. Natriumthiosulfat (316 Gewichtsteile) angezeigt werde.

Unter dieser Annahme mufsten in 5 ccm der Probeflüssigkeit nach dem durchschnittlichen Ergebnisse von 6 Proben:

$$\frac{2.4 \times 1.76 \times 194}{316} = 2.593 \text{ mg}$$

Platin enthalten sein.

Die Einzelversuche ergaben im Maximum 2.7 mg, im Minimum 2.539 mg. Zu den 6 Versuchen wurden also $2.593 \times 6 = 15.558$ mg Platin verwendet.

10 ccm derselben Probeflüssigkeit enthielten:

$$\frac{4.7 \times 1.76 \times 194}{316} = 5.078 \text{ mg.}$$

Bei beiden Versuchen wurden verbraucht:

$$\begin{array}{r} 5.078 \times 2 = 10.156 \text{ mg} \\ \text{zusammen} \quad 25.714 \text{ mg} \end{array}$$

Platin.

Übereinstimmend hiermit ergaben die weiteren 2, mit 25 ccm der Probe-Flüssigkeit angestellten Versuche 12.966 mg Platin.

Es wurden also bei den letzten zwei Versuchen

und bei den vorgängigen Versuchen

12.966	× 2 = 25.932 mg
25.714	mg
zusammen	51.646 mg

an Platin verbraucht.

Im weiteren Verfolge dieser Untersuchungen wurden 50 ccm der bisher verwendeten Platinlösung auf 250 ccm verdünnt und davon je 2 ccm für die einzelnen Proben entnommen. Diese Menge der verdünnten Lösung beanspruchte zur Austitrierung in den damit angestellten 10 Versuchen stets 0.2 ccm der Natriumthiosulfatlösung. Sämtliche Proben wurden in einem und demselben Becherglase genommen und zwar derart, dafs auf die austitrierte Probe unmittelbar die neue aufgefüllt, und die Titration in ununterbrochene Gänge erhalten wurde.

2 ccm der Probelösung erforderten 0.2 ccm und die gesamten 20 ccm genau 2 ccm der Titerflüssigkeit.

Danach mußte in je 2 ccm der verdünnten Platinlösung

$$\frac{1.76 \times 0.2 \times 194}{816} = 0.21 \text{ mg}$$

metallisches Platin aufgelöst sein und in 20 ccm 2.1 mg.

Mit Einrechnung dieser Menge wurden zu den Versuchen im ganzen 53.746 mg Platin verwendet.

Das aus den vereinigten, austitrierten Flüssigkeiten auf gewöhnlichem Wege wiedergewonnene Platin wog 54 mg.

Der Prozeß bei Einwirkung von Jodkalium und Natriumthiosulfat auf Platinchlorid verläuft also thatsächlich in der von vornherein angenommenen Weise. Die hiermit erreichten Resultate sind höchst befriedigend und wird dieses Titrierverfahren in vielen Fällen praktische Anwendung finden können; besonders empfehlenswert erscheint die Anwendung desselben für die Bestimmung kleiner Platinmengen.

Schließlich wurde noch das Verhalten einer Goldlösung gegenüber wässrigem Jodkalium und Natriumthiosulfat des näheren untersucht.

A. In der ersten Reihe der Versuche diente hierzu eine Lösung von reinem Goldchlorid mit einem Gehalte von 1 g Feingold im Liter = 1 mg im ccm.

- a) 10 ccm einer solchen Lösung wurden mit einer mäßig konzentrierten Jodkaliumlösung vereinigt, die mit einigen Tropfen aufgelöster Stärke versetzt war. Die Flüssigkeit färbte sich sofort schmutzig dunkelgrün. Auf tropfenweisen Zusatz der Thiosulfatlösung verschwand die Farbe im allmählichen Übergang durch blau, violett und rosa.

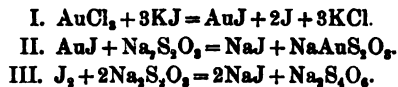
In 5 Versuchen wurden zur Herbeiführung dieser das Ende der Titration anzeigenden Entfärbung durchschnittlich 14.2 ccm der Titerflüssigkeit verbraucht.

- b) Weiter wurden 10 ccm obiger Lösung durch Verdünnen mit destilliertem Wasser auf 250 ccm gebracht und davon:
 - a) je 5 ccm (= 0.2 mg Gold) zur Probe entnommen. Bei den 14 hiermit angestellten Versuchen wurden zur Austitrierung der in 5 ccm Probeflüssigkeit enthaltenen Goldmenge durchschnittlich 0.28 ccm der Thiosulfatlösung beansprucht, und zwar im Maximum 0.4, im Minimum 0.2 ccm.

- β) Von derselben Lösung wurden noch Mengen von 2 ccm (=0.08 mg) der Titration unterworfen und hierzu im Mittel von 10 Proben 0.11 ccm der Titerflüssigkeit benötigt.
- c) Schließlich wurde zur Titrierung derselben Goldflüssigkeit die bisher verwendete Thiosulfatlösung in ihrer zehnfachen Verdünnung, als Zehntellösung, angewendet.
- α) Zur Titration von 5 ccm der verdünnten Goldlösung (=0.2 mg Gold) wurden im Mittel von 6 Versuchen 2.63 ccm der Zehntellösung benötigt, und zwar im Maximum 2.8, im Minimum 2.4 ccm.
- β) Zur Titration von 2 ccm derselben Probenflüssigkeit (0.08 mg Gold) waren im Mittel von 9 Versuchen 1.1 ccm der Zehntellösung erforderlich: im Maximum 1.2, im Minimum 0.9 ccm.

Die zahlreichen Untersuchungen zeigen unter einander eine so befriedigende Übereinstimmung, daß an der Richtigkeit der einzelnen Resultate nicht gezweifelt werden kann, und wenn nun trotzdem die aus den Versuchsdaten unter Zugrundelegung der bisher angewandten Reaktionsgleichungen berechneten Werte sehr erheblich von dem wirklichen Goldgehalte abweichen, so beweist dies nur, daß hier der Prozeß ganz anders verläuft, wie in den beiden früheren Fällen.

Zur Erklärung der auffälligen Differenzen in Einwage und Befund hat man dem diesbezüglichen Vorgang folgende Deutung zu geben:



Hier also bildet sich in der 2. Phase der Reaktion aus dem durch Einwirkung von Jodkalium auf Goldchlorid neben freiem Jod entstehenden Goldjodür ein dem Natrium-Silberthiosulfat analog zusammengesetztes Doppelsalz, NaAuS_2O_3 , wozu 1 Mol. Natriumthiosulfat beansprucht wird. Erst nach Herstellung dieser Verbindung — also in der 3. Phase — erfolgt der Angriff des Thiosulfats auf das vorhandene Jod, so daß hier im ganzen 3 und nicht, wie in den vorangeführten Fällen bloß 2 Mol. des Natriumthiosulfats an dem Prozesse teilnehmen.

Danach gestaltet sich die Goldgehaltsberechnung aus den Titrationsresultaten wie folgt:

- a) $\frac{1.76 \times 14.2 \times 196}{3(158)} = 10.33$ mg entgegen dem wirkl. Geh. v. 10 mg Au.
- b) $\alpha) \frac{1.76 \times 0.28 \times 196}{474} = 0.204$ „ „ „ „ „ v. 0.2 mg Au.
- $\beta) \frac{1.76 \times 0.11 \times 196}{474} = 0.0801$ „ „ „ „ „ v. 0.08 mg Au.
- c) $\alpha) \frac{0.176 \times 2.63 \times 196}{474} = 0.191$ „ „ „ „ „ v. 0.2 mg Au.

$\beta)$ Vollkommen übereinstimmend mit dem Resultate b β .

B. Zu den ferneren Versuchen wurde eine Lösung von Chlorgold-Chlornatrium unbekannten Gehaltes verwendet und hierbei genau derselbe Vorgang eingehalten, der bei den unmittelbar vorangegangenen Proben befolgt wurde.

- a) 10 ccm dieser Goldlösung erforderten im Mittel von 3 Versuchen 17.5 ccm, entsprechend einem Goldgehalte von 12.73 mg.
- b) 10 ccm der Goldlösung wurden mit destilliertem Wasser auf 250 ccm verdünnt und davon
- $\alpha)$ je 5 ccm zur Probe verwendet; in den damit angestellten 10 Versuchen wurden durchschnittlich 0.345 ccm der Normal-Thiosulfatlösung verbraucht; dies entspricht einem Goldgehalte von 0.251 mg.
- $\beta)$ zu weiteren 6 Versuchen wurden je 2 ccm der verdünnten Goldlösung angewendet; der durchschnittliche Verbrauch an Normalthiosulfatlösung betrug 0.15 ccm, entsprechend einem Goldgehalte von 0.10 mg.
- c) $\alpha)$ Im weiteren wurden 5 ccm der verdünnten Goldlösung mit Zehntel-Natriumthiosulfatlösung austitriert, und hierzu im Mittel von 14 Versuchen 3.43 ccm der Titerflüssigkeit benötigt. Dies entspricht einem Goldgehalte von 0.25 mg, übereinstimmend mit b α ;
- $\beta)$ endlich wurden noch 2 ccm der verdünnten Goldlösung mit Zehntel-Natriumthiosulfatlösung probiert. Jeder der 8 Versuche, bei welchen, wie früher bei der Platintitration, die neue Probe immer der gut austitrierten Lösung zugefügt wurde, erforderte durchschnittlich 1.42 ccm der Zehntellösung. Daraus berechnet sich der Goldgehalt zu 0.103 mg.

Nach diesen Befunden waren in der Gesamtmenge der zur Untersuchung gelangten Probeflüssigkeit 45.678 mg Gold enthalten, und zwar

in der Serie a)	$3 \times 12.73 = 38.19$	mg.
" " " b) α)	$10 \times 0.251 = 2.51$	"
" " " b) β)	$6 \times 0.109 = 0.654$	"
" " " c) α)	$14 \times 0.25 = 3.5$	"
" " " c) β)	$8 \times 0.103 = 0.824$	"

Aus den vereinigten, unter B der Titration unterworfenen Flüssigkeiten wurden durch die Gewichtsanalyse 44.86 mg Gold wiedererhalten.

Diese, selbst den strengsten Anforderungen genügenden Resultate lassen erwarten, daß das Verfahren, nach welchem sie in so einfacher und rascher Weise gewonnen werden, Beachtung und Eingang in die Probierlaboratorien finden und in vielen Fällen den Vorzug vor der gegenwärtig fast ausschließlich gebräuchlichen Cupellation erhalten werde.

Wien, Probierlaboratorium des k. k. Hauptmünzamtes, September 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. September 1898.

Über die Trennung des Cers von Lanthan und Didym und seine quantitative Bestimmung in Gemischen mit letzteren.

Von

P. MENGEL.

I. Die verschiedenen Trennungsv erfahren.

Mit Ausnahme der DEBRAY'schen partiellen Nitratersetzung beruhen alle bisherigen Methoden der Abscheidung des Cers von den andern Erden der Cergruppe auf der Überführung desselben in das höhere Oxyd CeO_2 und dessen Abscheidung entweder als schwerlösliches basisches Salz oder als Doppelsalz. Ausgehend vom Naturprodukt gelangt man, nach Abscheidung der anderen Elemente und nötigenfalls der Gadoliniterden, gewöhnlich zu den Oxalaten der Erden der Cergruppe, die durch starkes Glühen in die Oxyde übergeführt werden. Nach Ansicht der älteren Chemiker enthält nun das Oxydgemisch aufser den Sesquioxyden des Lanthans und Didyms (Neodyms und Praseodyms) das Cer sowohl als Dioxyd als auch als Sesquioxyd, was auch SCHOTTLAENDER,¹ der die AUER VON WELSBACH'sche Trennungsmethode einem näheren Studium unterworfen hat, noch annimmt. Dafs das reine Ceroxalat beim Glühen vollständig in reines Cerdioxyd übergeht, ist eine bekannte Thatsache, dafs dieses aber auch beim Glühen eines Gemisches der Oxalate stattfindet, wurde durch zu diesem Zweck angestellte Versuche erst unzweifelhaft nachgewiesen. Gemische von cerfreien Lanthan- und Didymsalzlösungen mit reinem Cersalz, deren Gehalte vorher bestimmt waren, wurden mit Oxalsäure gefällt und das Oxalat stark geglüht. Das Gewicht des resultierenden Oxydgemisches entsprach genau der Summe der Gewichte der Lanthan- und Didymsesquioxyde plus dem des Cerdioxyds, welches beim Glühen aus dem Sesquioxyd

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. [1] 25, 378.

des angewandten Salzes entstanden war. Die Menge des Dioxyds wurde auch direkt nach der weiter beschriebenen Methode bestimmt und aus ebenfalls später auseinanderzusetzenden Gründen etwas zu groß gefunden.

0.2152 g eines Gemisches von La_2O_3 und Di_2O_3 wurden in Form einer Sulfatlösung mit 0.1560 g Ce_2O_3 (ebenfalls als Sulfat), entsprechend 0.1635 g CeO_2 , gemischt, mit Oxalsäure gefällt, gegläht und 0.3785 g Oxyd statt 0.3787 g ($= 0.2152 + 0.1635$) gefunden. Die Analyse ergab darin 0.1762 g CeO_2 statt 0.1635 g.

Dieses Verhalten des Cerocalats, auch in Gemischen mit den andern Erden beim Glühen vollständig in das Dioxyd überzugehen, ist bei der leichten Oxydierbarkeit des Sesquioxys vollkommen begreiflich. Wie W. MUTHMANN¹ vor kurzem nachgewiesen, ist es überhaupt unmöglich, aus reinem Cerokarbonat oder Oxalat durch Glühen — sogar im Wasserstoffstrome — das Sesquioxyd zu erhalten; regelmäßig resultierte Cerdioxyd, welches durch Wasserstoff nicht reduziert wird.

Zur Bestimmung des Gehaltes der angewandten Cerlösungen an Oxyd wurde sowohl mit Oxalsäure als auch mit Ammoniak und mit Natriumsuperoxyd gefällt, wobei die Resultate mit Ammoniak stets um ca. 1.5 % geringer ausfielen als mit Oxalsäure und Natriumsuperoxyd, welche letztere sehr gut übereinstimmten. Dieses kann nur dadurch erklärt werden, daß die Oxydhydrate dieser Erden in Ammoniak etwas löslich sind, oder es kann daran liegen, daß der Ammoniakniederschlag beim Trocknen die Gestalt von kompakten Körnchen annimmt, welche beim Glühen sich nicht im Innern vollständig oxydieren können; letzteres ist jedoch nach dem oben Gesagten unwahrscheinlicher.

Das bisher Gesagte ist wichtig für die verschiedenen Abscheidungsverfahren des Cers. Nach den meisten Methoden werden die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Oxyde zunächst in starker Salpetersäure gelöst. Bis auf SCHOTTLAENDER war es allen früheren Chemikern entgangen, daß hierbei eine starke Sauerstoffentwicklung stattfindet, wobei das Cerdioxyd teilweise zu Sesquioxyd reduziert wird. Bei der in größerer Menge freiwerdenden Kohlensäure, welche die geglähten Oxyde aus der Luft aufgenommen hatten, war der Sauerstoff übersehen worden. Hierin liegt auch der Grund der oben erwähnten irrigen Annahme, daß das Cerocalat beim Glühen nicht

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. (1898) 31, 1829.

vollständig in das Dioxyd übergehe; eine nachfolgende Oxydation der salpetersauren Lösung mit verschiedenen Oxydationsmitteln ist bei den verschiedenen Methoden erforderlich, nicht weil das Cer in dem Oxydgemisch zum Teil als Sesquioxyd vorhanden war, sondern weil das Dioxyd beim Lösen in starker Salpetersäure teilweise reduziert wird. Die Sauerstoffentwicklung durch Salpetersäure, sowie die Chlorentwicklung durch Salzsäure beweisen, daß das Cerdioxyd zur Gruppe der Polyoxyde vom Typus des PbO_2 , MnO_2 u. s. w. gehört, jedoch als solches leichter Salze zu bilden im stande ist als letztere. Ebenso wie jene kann es aus der niedrigeren Oxydationsstufe durch verschiedene Oxydationsmittel, wie Cl , PbO_2 , KMnO_4 , Na_2O_2 , H_2O_2 u. dergl. dargestellt werden. Einen andern Charakter zeigt dagegen das später zu erwähnende Praseodymsuperoxyd, welches sich nicht mit Hilfe von Chlor aus dem Sesquioxyd darstellen läßt, und, wie PICCINI¹ richtig hervorhebt, zur Gruppe der eigentlichen Superoxyde vom Typus des H_2O_2 , BaO_2 u. s. w. gehört.

Um aus dem von MERCK erhaltenen, sehr starke Didymabsorptionsstreifen zeigenden „cerium nitric.“ reines Ceroxyd darzustellen, wurde zunächst das von BÜHRIG² empfohlene kombinierte HOLZMANN-GIBBS'sche Verfahren angewandt, welches in der Abscheidung des Cers als basisches Sulfat und Oxydation des letzteren mit Pb_3O_4 besteht. Als Übelstände dieses Verfahrens erwiesen sich: 1. die große Löslichkeit des Sulfats in dem Waschwasser und die schwere Auswaschbarkeit des dichten Niederschlages — ein Nachtheil der HOLZMANN'schen Methode, 2. die große Löslichkeit des entstehenden Bleisulfats in der starken Salpetersäure — ein Nachteil des GIBBS'schen Verfahrens. Diese Übelstände drücken die Ausbeute an dem übrigens sehr reinen Ceroxyd sehr herab. Es werden aus dem Oxydgemisch, welches annähernd 45 % Cerdioxyd enthielt, nur 50 % der theoretischen Menge an reinem Oxyd gewonnen.

Hierauf wurde eine weitere Menge des genannten Präparates von MERCK nach der AUER VON WELSBACH'schen Methode,³ die, wie erwähnt, von SCHOTTLAENDER genauer studiert worden ist, in Bearbeitung genommen. Diese Methode beruht bekanntlich auf der

¹ *Z. anorg. Chem.* 12, 169.

² *Journ. pr. Chem.* [2] 12, 209. .

³ *Monatsh. Chem.* 5, 508.

Abscheidung des Cers als Ceriammoniumnitrat. Die Oxyde wurden in starker Salpetersäure gelöst, wobei eine reichliche Sauerstoffentwicklung stattfand. Die Abscheidung als Ceriammoniumnitrat ist sehr einfach und gelingt am besten, wenn man die stark salpetersaure Lösung soweit eindampft, daß die anfangs dunkelrote Lösung hellgelb wird, während dessen das gewünschte rote Salz in reichlicher Menge sich abscheidet. Diese Methode hat jedoch auch ihre Mängel, nämlich: 1. die schon erwähnte Reduktion beim Lösen des Oxydgemisches in konz. Salpetersäure, wodurch die Ausbeute vermindert wird, und 2. die Unlöslichkeit der Oxyde in Salpetersäure, wenn das Gemisch derselben mehr als ca. 45 % Cerdioxyd enthält. In letzterem Falle müssen die Oxyde mit konz. Schwefelsäure abgeraucht, das Sulfat in Wasser gelöst, mit einer Lösung von Lanthan- oder Didymsalz versetzt, wodurch der Prozentgehalt an Ceroxyd herabgedrückt wird, und schliesslich von neuem bearbeitet werden, was natürlich umständlich und zeitraubend ist.

Vor längerer Zeit hat CLEVE als die beste Methode für die Reindarstellung des Cers die MOSANDER'sche¹ bezeichnet. Nach dieser Methode werden die durch überschüssige Kalilauge gefällten Oxydhydrate mit Chlor behandelt, wobei das Cersesquioxydhydrat in das Dioxydhydrat — seinem Charakter als Polyoxyd entsprechend — übergeführt wird, während die Oxyde des Lanthans, Praseodyms und Neodyms sich in der bei der Reaktion entstehenden Salzsäure lösen. Um nach dieser Methode allein reines Cersalz zu erhalten ist, ein mehrmaliges Wiederholen des Verfahrens erforderlich, da das Cerdioxydhydrat hartnäckig Lanthan und Didym zurückhält. Daher hat O. N. WITT² die MOSANDER'sche Methode mit der AUER'schen kombiniert, indem er das Cerdioxydhydrat von den letzten Spuren des Lanthans und Didyms durch Auflösen desselben in starker Salpetersäure und Abscheidung als Ammoniumdoppelsalz befreit. In der That liefert diese Methode sehr gute Resultate. Sie eignet sich auch sehr gut für den Fall, wenn man cerfreies Didym- und Lanthansalz erhalten will. Schon nach einmaligem Behandeln mit Chlor erhält man ein Gemisch dieser Salze in Lösung, welches keine Spur Cer enthält. Einen Vorzug vor der AUER'schen, für letzteren Zweck angegebenen Methode besitzt dieses Verfahren auch insofern, als schon beim erstmaligen Behandeln

¹ *Journ. pr. Chem.* 30, 267.

² *Chem. Ind.* (1896) 19.

fast die ganze Menge der genannten Oxyde erhalten wird, und nur geringe Mengen derselben in den Cerniederschlag mitgehen, was bei dem AUER'schen Verfahren erst nach mehrmaligem Wiederholen der Operation erreichbar ist. Der einzige Übelstand bei dieser Methode ist das lästige Arbeiten mit Chlor, zumal ein befriedigendes Resultat nur nach mindestens 15stündiger Einwirkung des Chlors erreicht wird.

Als ein sehr geeignetes Oxydationsmittel für die Überführung des Cers in die höhere Oxydationsstufe erwies sich das Natrium-superoxyd. Man kann hierbei von jedem beliebigen Oxydulsalz des Cers ausgehen. Die Lösung desselben fällt man bei Zimmertemperatur, indem man langsam und unter stetem Umrühren eine Lösung von Natriumsuperoxyd in Eiswasser zugeibt. Der rotbraune, fast eisenoxydfarbene Niederschlag wird mit heissem Wasser durch Dekantation ausgewaschen und mit der Saugpumpe abgesogen. Das Trocknen desselben geschieht bei 120—130°, wobei die rotbraune Farbe in Hellbraun bis Gelb übergeht. Der getrocknete Niederschlag wird alsdann in kleinen Portionen in starke Salpetersäure gegeben, worin er sich unter Erwärmung löst. Hierbei entwickelt sich ziemlich stark Kohlensäure, welche das Oxydhydrat aus der Luft aufgenommen hatte. Eine Reduktion unter Sauerstoffentwicklung, wie beim AUER'schen Verfahren, konnte hierbei nicht nachgewiesen werden. Es mag dies damit zusammenhängen, daß das Cerdioxydhydrat sich leichter und unter geringerer Wärmeentwicklung in Salpetersäure löst als das wasserfreie Dioxyd und bei dieser niedrigeren Temperatur seinen Sauerstoff nicht abgibt. Die Abscheidung des Cers geschieht hierauf als Ammoniumdoppelsalz in bekannter Weise. Der Vorteil dieses Verfahrens vor dem AUER von WELSBACH'schen besteht darin, daß es bei jedem beliebigen Prozentgehalt an Ceroxyd ausführbar ist und vor dem MOSANDER'schen darin, daß das Natriumsuperoxyd ein viel bequemer und rascher zum Ziele führendes Oxydationsmittel ist als das Chlor.

Im folgenden werden die quantitativen Resultate über die Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf die Oxyde der Cerguppe mitgeteilt.

II. Quantitative Versuche.

CLEVE¹ hat durch Fällung mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd höhere Oxyde der seltenen Erden von bestimmter Zu-

¹ *Bull. Soc. Chim. Paris* [2] 43, 53.

sammensetzung erhalten. Seine Resultate konnten bei Anwendung von Natriumsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht bestätigt werden. Es wurden zwar Oxydhydrate von höherem Sauerstoffgehalt, als dem Sesquioxid entspricht, erhalten, die Menge des Sauerstoffs war aber eine bedeutend geringere als die den CLEVE'schen Superoxyden entsprechende und schwankte mit den Versuchsbedingungen, besonders mit der Temperatur. Zu demselben Ergebnis kommt auch KNORRE¹ bei Anwendung von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd.

Zunächst wurde reines, nach einem der erwähnten Verfahren dargestelltes Cersalz der Untersuchung unterworfen. Wie schon erwähnt, erhält man beim Fällen mit Natriumsuperoxyd einen braunroten Niederschlag. Die Farbe desselben geht jedoch beim Kochen unter starker Sauerstoffentwicklung allmählich in hellgelb, die Farbe des Cerdioxydhydrats über. Die rotbraune Farbe entspricht also ohne Zweifel einem höheren Oxyd des Cers, vielleicht dem CLEVE'schen CeO_3 , welches jedoch bei höherer Temperatur sehr unbeständig sein muß und bei 100° vollständig in das Dioxyd übergeht. Wie weit die Oxydation mit Natriumsuperoxyd abhängig ist von der Temperatur der Lösung, zeigen folgende Versuche:

Temperatur	15°	„	„	0.6646 g	statt 0.6750 g.
„	15°	„	„	0.6697 g	„ 0.6750 g.
„	30°	„	„	0.3909 g	„ 0.3990 g.
„	30°	„	„	0.3912 g	„ 0.3990 g.
„	30°	„	„	0.3908 g	„ 0.3990 g.
„	80°	„	„	0.3125 g	„ 0.3264 g.

Der Gehalt des Niederschlages an CeO_2 wurde mit Ferroammonsalz und Kaliumpermanganat bestimmt. Der Niederschlag darf nicht höher als bei 130° getrocknet werden, da er schon bei 170° fast sein ganzes Hydratwasser verliert und dann nicht mehr in Säuren löslich ist. Die angeführten Resultate zeigen, daß die Oxydation des Sesquioxids mit Natriumsuperoxyd nicht ganz vollständig ist, was offenbar daher rührt, daß das entstehende höhere Oxyd Sesquioxid mechanisch mitreißt und durch Einhüllung vor weiterer Oxydation schützt. Glüht man dagegen den erhaltenen Niederschlag stark auf dem Gebläse, so erhält man die theoretische Menge an Dioxyd, was wiederum beweist, daß das beste Oxydationsmittel der freie Sauerstoff bei hoher Temperatur ist. Die Resultate, die man

¹ Zeitschr. angew. Chem. 1897, 685 und 717.

auf diese Weise erhält, stimmen genau mit den durch Glühen des Oxalats erhaltenen überein. Das Cerdioxydhydrat löst sich in Salzsäure und Jodkali leicht unter Ausscheidung von Jod, während das wasserfreie Dioxyd dieses nur im zugeschmolzenen Glasrohr beim Erwärmen thut.

Um die Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Lanthan- und Didymsalze quantitativ zu verfolgen, wurde ein cerfreies Gemisch dieser Salze verwandt. Da eine quantitative Trennung, resp. Bestimmung dieser Erden, besonders der Komponenten des Didyms nicht möglich ist, so wurde blofs der Gesamtgehalt der Lösung an Oxyden bestimmt. Die mit Natriumsuperoxyd gefällten Hydroxyde geben beim Erwärmen der Lösung noch stürmischer Sauerstoff ab, als dies beim Cer der Fall war. Bei 120° getrocknet, hatten sie eine bläulichweisse Farbe und hatten viel Kohlensäure aufgenommen, welche sie erst bei starkem Glühen abgaben. Auch den Sauerstoff halten sie ziemlich stark zurück, wie die folgenden Versuche be- weisen:

0.6350 g	Oxyde, bei 135°	getrocknet, enthielten noch	0.0096 g O.
0.6350 g	„ „ 230°	„ „ „	0.0034 g O.
0.6350 g	„ „ 500°	„ „ „	0.0009 g O.
0.4805 g	„ „ 600—700°	„ „ „	0.0009 g O.

Es ist hierbei zu bemerken, dafs bei 400° ungefähr die bläuliche Farbe der Oxyde in eine dunkelbraune bis braunschwarze übergeht, die erst bei starkem Glühen im Platintiegel auf dem Gebläse in das charakteristische Grau der wasserfreien Sesquioxyde umschlägt. Die grauen Oxyde enthalten nunmehr keine Spur von Kohlensäure und überschüssigem Sauerstoff. Die braune Farbe gehört ohne Zweifel einem höheren Oxyde an, welches von früheren Chemikern als Didymsuperoxyd bezeichnet wurde, nach AUER VON WELSBACH¹ aber ein höheres Oxyd des Praseodyms (Pr_4O_7) ist. Das Sesquioxyd des letzteren Elementes hat nämlich die Eigenschaft bei ca. 400° eine dunkelbraune Farbe unter Bildung von Sauerstoff anzunehmen, welch letzteren es bei starkem Glühen wieder abgibt. Hierin erweist sich das entstehende höhere Oxyd ähnlich dem Baryumsuperoxyd, und da es ausserdem auch durch Chlor in alkalischer Lösung nicht entsteht, so mufs das Praseodymsuperoxyd

¹ *Monatsh. Chem.* 6, 477.

zu den Superoxyden des H_2O_2 -Typus gezählt werden, worauf schon oben hingewiesen wurde.

Die vollständige Analyse einer mit Natriumsuperoxyd gefällten Probe eines Lanthan- und Didymsalzgemisches, welche, nach dem Fällen bei 230° getrocknet, 0.8318 g wog, ergab:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 0.1865 \text{ g} \\ H_2O &= 0.0500 \text{ g} \\ O &= 0.0084 \text{ g (nach Analogie einer anderen Probe).} \end{aligned}$$

Im ganzen 0.1899 g, d. h. $0.8318 - 0.1899 = 0.6419 \text{ g}$ statt 0.6350 g der gemischten Oxyde.

Beim Glühen der Oxalate von Lanthan und Didym erhält man nicht das braune Oxyd, sondern es entsteht erst weißes Karbonat, welches bei starkem Glühen in graues Oxyd übergeht. Befeuchtet man aber letzteres mit Salpetersäure, so erhält man bei vorsichtigem Glühen das sauerstoffreichere braune, bei starkem Glühen wiederum das graue Oxyd. Dasselbe gilt von dem Hydroxyde, das durch Fällen mit Alkalien erhalten wird.

Gemische von Cer, Lanthan und Didym. Die Hoffnung, in Gemischen von den drei Erden den Gehalt an Ceroyd durch Bestimmung des überschüssigen Sauerstoffes nach dem Fällen mit Natriumsuperoxyd zu bestimmen, erwies sich als irrig, da auch das Gemisch von Lanthan- und Didymoxyd, bei 230° getrocknet, noch verhältnismäßig viel Sauerstoff zurückhält. Durch mehrere Versuche erwies es sich, daß bei geringem Prozentgehalt an Cer die Resultate für letzteres zu groß, bei größerem dagegen zu klein ausfielen. Auch spielt die Temperatur, bei welcher die Fällung ausgeführt wird, dabei eine Rolle, indem in der Kälte gefälltes Oxyd mehr Sauerstoff enthält als heiß gefälltes. Es lag nahe, den überschüssigen Sauerstoff der Lanthan- und Didymoxyde durch starkes Glühen zu entfernen und zugleich etwa noch vorhandenes Ceresquioxid zu Dioxyd zu oxydieren. Hierbei ergab sich aber die merkwürdige Thatsache, daß die bei ca. 400° auftretende und Praseodymsuperoxyd anzeigende Braunfärbung auch bei der höchsten Weißglut und lange andauerndem Glühen nicht mehr verschwindet, was bei einem Gemisch von nur Lanthan- und Didymerde doch der Fall war. Übereinstimmend hiermit ergab sich auch der Gehalt an Cerdioxyd, nach dem überschüssigen Sauerstoff berechnet, in diesen Fällen als zu groß, wie folgende Versuche zeigen:

0.5680 g	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Di}_2\text{O}_3$	+ 0.0164 g	CeO_2	gaben	0.0189 g	CeO_2 .
0.5680 g	"	+ 0.0826 g	" "		0.0835 g	"
0.2840 g	"	+ 0.0818 g	" "		0.0849 g	"
0.2840 g	"	+ 0.1636 g	" "		0.1681 g	"

Es ist zu bemerken, daß im Porzellantiegel auch beim heftigsten Glühen die Werte immer größer ausfallen als beim Glühen im Platintiegel; im letzteren Falle wird das Gewicht bald konstant. Bei geringem Cergehalte hat das stark geglühte Oxydgemisch eine hellere Farbe, und wird dieselbe dunkler mit steigendem Gehalt an Didymoxyd. Es folgt hieraus, daß, wie auch AUER VON WELSBACH schon vermutet, das Cerdioxyd mit dem höherem Oxyd des Praseodyms eine in der Hitze beständige Verbindung bildet, in welcher das sauerstoffreichere Superoxyd vielleicht die Rolle einer Säure spielt. Hiermit stimmt auch die in neuester Zeit von VERNEUIL und WYROUBOFF¹ gemachte Annahme überein, daß das nach allen bisher vorgeschlagenen Methoden dargestellte und für rein gehaltene gelbliche Cerdioxyd noch Spuren einer Verbindung dieses Oxyds mit einer der Komponenten des Didyms enthält.

Beiden Forschern gelang es, vollkommen weißes Cerdioxyd darzustellen. Damit ist auch die Frage nach der Ursache der Braunfärbung eines Gemisches der Oxyde der Ceriterden gelöst. Glüht man nämlich die Oxalate der einzelnen Erden für sich, so erhält man weiße, bzw. graue und gelbliche Oxyde, während ein Gemisch der Oxalate auch in der stärksten Glühhitze ein dunkelbraunes Oxydgemisch liefert, dessen Farbe um so dunkler wird, je mehr man dem Gemisch das Cer entzieht. Die Menge des mit Ferrosalz und Kaliumpermanganat oder mit Salzsäure und Jodkali bestimmbaren Superoxydsauerstoffes ist dabei größer als dem Cerdioxyd entspricht, was nur auf Kosten des Praseodymsuperoxyds kommen kann. Folgende Probe wurde mit Oxalsäure gefällt und bis zum konstanten Gewicht auf dem Gebläse im Platintiegel geglüht:

0.2152 g $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Di}_2\text{O}_3 + 0.1685 \text{ g } \text{CeO}_2$, ergab 0.1762 g CeO_2 ,

wobei der Superoxydsauerstoff auf Cerdioxyd umgerechnet wurde und natürlich für letzteres ein zu großes Resultat ergab. Ferner wurde MERCK'sches „Cerium nitric.“, welches 35.54% Oxyd enthielt, mit Oxalsäure gefällt, geglüht und der Sauerstoff auf Cerdioxyd berechnet, wobei folgende Resultate² erhalten wurden:

¹ *Compt. rend.* 124, 1280.

² Da die geglühten Oxyde in kalter Lösung von Ferroammonsalz und Schwefelsäure sich nicht lösten, so mußte einige Zeit erwärmt werden. Daß

0.3380 g Oxyde	enthielten	0.1734 g CeO_2 .
0.3380 g	„	0.1660 g
0.3380 g	„	0.1725 g

Zwei weitere Proben wurden mit Natriumsuperoxyd heifs gefällt und von diesen die erste bei 175° getrocknet, die zweite stark geglüht:

- 1) 0.3380 g Oxyde enthielten 0.1561 g CeO_2 .
- 2) 0.3380 g „ „ 0.1630 g „

Bei der ersten Probe wäre das Resultat etwas höher ausgefallen, wenn die Fällung in der Kälte ausgeführt worden wäre. Aus den fünf einigermassen übereinstimmenden Bestimmungen ergibt sich, daß das Oxyd im Mittel kaum 50% Cerdioxyd enthält. Man könnte hiergegen einwenden, daß in dieser Zahl auch das Praseodymsuperoxyd einbegriffen ist. Die Menge des letzteren ist aber sehr gering, wie aus einer oxydimetrischen Bestimmung des Restes der Oxyde, nach vollständiger Entfernung des Cers, hervorging.

Ein MEBCK'sches „Cerium. oxydat. purum“, von zimmetbrauner Farbe, enthielt im Mittel 42.5% Cerdioxyd (aus 2 Bestimmungen von 43.03 und 42.05).

Jedenfalls sind die oxydimetrischen Methoden für die Bestimmung des Cers in Gemischen der Ceriterden nur dann zulässig und einigermassen zuverlässig, wenn letztere nicht sehr grofse Mengen Praseodymoxyd enthalten, was in der Praxis und bei den Naturprodukten auch meist der Fall ist. Eine genaue Methode für die quantitative Bestimmung des Cers in den Ceriterden besitzen wir somit bis jetzt noch nicht.

Aus der vorhergehenden Experimentaluntersuchung ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Von allen bis jetzt angewandten Oxydationsmitteln für die Trennung und Reindarstellung des Cers, erweist sich das Natriumsuperoxyd als das bequemste. Diese Methode ist in allen Fällen anwendbar und liefert die gröfste Ausbeute.

2. Durch starkes Glühen der Oxalate der Ceriterden bei Luftzutritt wird nicht nur das Cer vollständig zu Cerdioxyd oxydiert, sondern es entsteht auch das Superoxyd des Praseodyms, welches die braune Färbung des Oxydgemisches bedingt.

das Ferrosalz dabei keine Oxydation an und für sich erleidet, wurde durch Parallelversuche sichergestellt.

3. Während ein Gemisch von Lanthan- und Didymoxyd, welches bei 400—500° unter Braunfärbung Sauerstoff aufnimmt, letzteren bei Weißgluth wieder abgiebt und dabei eine graue Farbe annimmt, tritt letzteres nicht ein, wenn Cer zugegen ist, was auf eine in der Hitze beständige Verbindung zwischen Ceroxyd und Praseodymsuperoxyd hinweist.

4. Auf Grund der beiden vorhergehenden Thatsachen sind die oxydimetrischen Methoden für die quantitative Bestimmung des Cers in den Ceriterden, wenn die Oxyde an der Luft geglüht wurden, nicht anwendbar und liefern nur dann annähernde Werte, wenn nicht viel Praseodym zugegen ist, welche Bedingung in der Praxis meist erfüllt ist.

Riga, Polytechn. Institut, im September 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1898.

Zur Darstellung der Kobaltammoniaksalze.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

Nachtrag.

Hexamminchlorid. Wie in dieser Zeitschrift¹ gezeigt, kann das nach meinem Verfahren dargestellte Hexamminchlorid jedenfalls nur schwache Spuren von Aquopentamminchlorid enthalten. Diese Verunreinigung wäre wohl bei der angewandten Darstellungsweise auch nicht zu erwarten. Eher wäre die Gegenwart von geringen Mengen Chloropentamminchlorid zu befürchten, und in der That enthält das Hexamminchlorid fast immer ein wenig von diesem Salz. Ich will daher bemerken, daß diese Verunreinigung durch Umkrystallisation aus Ammoniakwasser, wodurch das Chloropentamminchlorid in basisches Aquopentamminchlorid übergeht, sehr leicht entfernt werden kann. Beispielsweise wurden 50 g Hexamminchlorid, das geringe Mengen Chloropentamminchlorid hielt, aus möglichst wenig, heifsem 5%igen Ammoniakwasser umkrystallisiert. Die Mutterlaugen wurden jedesmal unter Zusatz von Ammoniak bis zur Krystallhaut eingedampft. So wurden 4 Produkte von bezw. 22, 13, 6 und 2 g, zusammen 43 g, Chlorid erhalten, welche sich sämtlich in kalt bereiteter Lösung in 3%igem Ammoniak bei der in der Hauptabhandlung beschriebenen Probe mit Ammoniumoxalat vollständig frei von Aquopentamminchlorid zeigten, und in dieser Gestalt mußte alles ursprünglich vorhandene Chlorpentamminchlorid sich jetzt vorfinden. Aus der letzten Mutterlauge wurden noch nach Zusatz von Ammoniak 4.5 g Hexamminoxalat (3.7 g Chlorid entsprechend) gewonnen, und bei Neutralisation des Filtrats mit Oxalsäure 0.5 g Aquopentamminoxalat erhalten. Obwohl bei der Umkrystallisation sich

¹ Z. anorg. Chem. 17, 457.

immer ein wenig Salz zersetzt, wurden somit aus den 50 g unreinen Hexamminchlorids 46.7 g reines zurückgewonnen.

Chloropentamminchlorid. Während somit sicherlich alles Hexamminchlorid, welches nicht nach obigem Verfahren gereinigt wurde, Chloropentamminchlorid hält, enthält umgekehrt alles im Handel vorkommende und auch das nach S. P. L. SÖRENSEN¹ dargestellte Chloropentamminchlorid Hexamminchlorid in geringer Menge. Darüber und über ein einfaches Verfahren, das Chloropentamminchlorid von dieser Beimischung zu reinigen, teilt mir Herr SÖRENSEN folgendes mit:

„Beim Ausarbeiten meines Verfahrens zur Darstellung von Chloropentamminchlorid hatte ich mir das Ziel gesteckt, ein reines und namentlich nickel- und eisenfreies Kobaltsalz darzustellen. Unter den zu diesem Zweck besonders geeigneten Kobaltidammoniaksalzen zog ich, der Ausbeute wegen, das sehr schwer lösliche Chloropentamminchlorid vor, und das Verfahren wurde so gewählt, daß die möglichst große Menge des vorhandenen Kobalts sich in Gestalt von diesem Salze ausschied. Es bilden sich jedoch immer zugleich mit dem Hauptprodukt kleine Mengen von Hexamminchlorid, welche bei dem erwähnten Verfahren nicht entfernt werden und nicht entfernt werden dürfen, weil eine solche Reinigung einen Verlust an Kobalt bedeuten würde.

Zur Darstellung hexamminfreien Chloropentamminchlorids reicht einfache Umkrystallisation des Rohprodukts aus salzsaurem Wasser nicht aus; auch nach wiederholter Umkrystallisation kann man durch die unten beschriebene Probe leicht Hexamminchlorid in dem Chloropentamminchlorid nachweisen.

Rein oder jedenfalls mit einem äußerst geringen Gehalt an Hexamminchlorid kann das Chloropentamminchlorid aus dem nach oben genannten Verfahren dargestellten rohen Salz auf folgende Weise erhalten werden.

Man löst 20 g rohes Salz auf die von JÖRGENSEN² angegebene Weise in 250 ccm 2% igem Ammoniakwasser, versetzt das Filtrat mit 100 ccm einer 4% igen Lösung von Natriumpyrophosphat und dann mit 700 ccm konz. Ammoniakflüssigkeit. Nach gutem Umrühren und zweitägigem Stehenlassen wird vom abgeschiedenen Natriumhexamminpyrophosphat filtriert, und das Aquopentamminsalz

¹ *Z. anorg. Chem.* 5, 369.

² Ebendasselbst 17, 460.

im Filtrat durch Übersättigen mit starker Salzsäure und einstündiges Erwärmen im Wasserbade in Chloropentamminchlorid umgebildet. Nach vollständigem Erkalten wird das abgeschiedene Salz mit halbkonz. Salzsäure salmiakfrei und mit Weingeist säurefrei gewaschen. Ausbeute etwa 18 g.

Die Prüfung des Chloropentamminchlorids auf Hexamminchlorid wird in folgender Weise ausgeführt: 0.2 g des vorliegenden Salzes wurden im Probierrohr mit 10 ccm $\frac{1}{4}\%$ iger Salzsäure zum Sieden erhitzt. Hierbei löst sich fast alles unter teilweisem Übergang in Aquopentamminchlorid. Nach vollständigem Erkalten, worauf sich das Chloropentamminchlorid größtenteils wieder abscheidet, wird filtriert, das Filtrat mit 5 ccm 4% iger Natriumpyrophosphatlösung und, ohne Rücksicht auf den dadurch hervorgebrachten Niederschlag, mit 5 ccm konz. Ammoniakflüssigkeit versetzt. Beim Umrühren löst sich das Natrium-Aquopentammin-Pyrophosphat, während vorhandenes, entsprechend zusammengesetztes Hexaminsalz sich, je nach der Menge derselben, nach kürzerer oder längerer Zeit abscheidet.

Bei dieser Probe ergab das wie oben gereinigte Chloropentamminchlorid eine Lösung, welche auch nach 24 Stunden vollständig klar blieb.

Dagegen erzeugte dasselbe Chloropentamminchlorid nach Beimischung von

0.2 %	Hexamminchlorid	Niederschlag	nach 7 Stunden,
0.5 „	„	„	„ $1\frac{1}{4}$ Stunde,
1.0 „	„	„	„ $\frac{1}{2}$ „
2.0 „	„	„	„ 2 Minuten,
5.0 „	„	„	sogleich.“

Kopenhagen, Laboratorium der polytechn. Lehranstalt, 30. Sept. 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1898.

Über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen.

Von

F. W. KÜSTER.

I. Mitteilung.

Sehr häufig findet man Niederschläge unlöslicher, resp. schwerlöslicher Substanzen, welche aus Salzlösungen ausgefällt worden sind, durch andere Stoffe verunreinigt, die für sich allein unter den herrschenden Bedingungen in Lösung geblieben sein würden. Dem Analytiker wird bekanntlich durch diese Erscheinung das Arbeiten oft recht erschwert, und er muß deshalb sowohl bei qualitativen, noch mehr aber bei quantitativen Arbeiten auf Umwegen zum Ziel zu gelangen suchen, wodurch einmal Zeit verloren geht, andererseits aber auch durch Vermehrung der Operationen die Genauigkeit der Resultate Einbuße erleidet.

Unsere Wissenschaft hat sich bislang damit begnügt, das Vorhandensein solcher Komplikationen zu konstatieren und die Bedingungen ausfindig zu machen, bei deren Einhaltung diese Komplikationen entweder nicht eintreten, oder aber unschädlich gemacht werden. Man hat weder versucht, das Wesen der „verunreinigten“ Niederschläge näher zu ergründen, noch ist man bemüht gewesen, die quantitativen Gesetze aufzufinden, welche die Phänomene beherrschen. Und doch verspricht die Durchforschung dieses gewaltigen, noch kaum betretenen Gebietes reiche Ausbeute, wertvoll für den praktischen Analytiker und — was mir noch wichtiger erscheint — wertvoll für den noch kaum in Angriff genommenen theoretischen Ausbau der analytischen Chemie. Die „physikalische“ Chemie, oder, wie man mit OSTWALD besser sagt, die allgemeine Chemie hat in dem letzten Jahrzehnte so gewaltige Fortschritte gemacht, daß es auch für den Spezialisten nicht leicht ist, überall festen Boden unter den Füßen zu behalten. Die in rascher Folge

erscheinenden Auflagen der die allgemeine Theorie behandelnden Lehrbücher (OSTWALD, NERNST) ähneln sich nach Inhalt und Darstellung so wenig, daß man glaubt, gänzlich neue Bücher vor sich zu haben. Wie anders ist das in der analytischen Chemie! Vor einigen Tagen ging mir der erste Band des quantitativen FRESSENIUS in — wie ich wähnte — neuer Auflage zu. Voll Erwartung öffnete ich dieses in seiner Art treffliche und bislang unerreichte, geschweige denn übertroffene Buch — und vor mir lag ein seiten- und wortgetreuer Abdruck der vor 23 Jahren erschienenen sechsten Auflage des Werkes! Das aber ist charakteristisch für diesen Teil unserer Wissenschaft. Es ist ein neuer Beleg für die aller Orten zu Tage tretende Tatsache, daß die allgemeine Chemie einerseits und die anorganische und analytische Chemie andererseits noch nicht die Fühlung genommen haben, die im beiderseitigen Interesse nützlich und notwendig ist. Die befruchtenden Ideen der jüngeren Schwesterwissenschaft haben noch keinen günstigen Boden gefunden, ihr unvergleichlicher Siegeszug hat hier noch kaum Vorteile gebracht. Hier Wandel zu schaffen, die Resultate der allgemeinen Chemie für die anorganische und im besonderen für die analytische Chemie auszunutzen, ist gewiß eine schöne und nützliche Aufgabe, kaum minder schön, als sich an dem Ausbau der allgemeinen Chemie selbst zu beteiligen — und daß diese Aufgabe auch eine dankbare ist, das zeigt zur Genüge das grundlegende, von den Analytikern immer noch in kaum zu verstehender Weise unbeachtet gebliebene Buch OSTWALD's über „die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“.

Gerade für die Erforschung der durch „Niederreißen“ mitgelöst gewesener Substanzen verunreinigten Niederschläge — die metallischen mit einbegriffen — bietet uns die allgemeine Chemie, einschließlic der Elektrochemie, so viele Hilfsmittel, daß man jetzt wohl mit guter Aussicht auf Erfolg an die nähere, systematische Untersuchung derartiger Niederschläge und Abscheidungen herangehen kann. Ich habe denn auch mit einigen Mitarbeitern derartige Aufgaben in Angriff genommen, und indem ich nachstehend den ersten Teil einer von mir selbst ausgeführten Untersuchung über die fraktionierte Fällung gemischter Chlor- und Bromkaliumlösungen durch Silbernitrat veröffentliche, hoffe ich bald weitere, von meinen Mitarbeitern gewonnene Resultate folgen lassen zu können.

Über die fraktionierte Fällung gemischter Chlor- und Bromkaliumlösungen durch Silbernitrat.

Schon vor langen Jahren hat FEHLING¹ zum Zwecke der quantitativen Analyse gemischter Halogensalze Versuche über die fraktionierte Fällung gemischter Chloride und Bromide durch Silbernitrat angestellt. Nach der damals herrschenden elektrochemischen Theorie mußte man mit HEINR. ROSE² erwarten, daß bei der in Frage stehenden Operation die ersten Niederschläge aus reinem Chlorsilber bestehen würden, während das gesamte Brom in den letzten Fällungen zu suchen sei; denn die „Verwandtschaft“ des Chlors zum Silber galt ja doch als bedeutend grösser, als die des Broms. FEHLING fand nun bei seinen diesbezüglichen Versuchen, daß die Fällung in Wahrheit gerade umgekehrt verlief, und er suchte den Grund hierfür „in der grösseren Unlöslichkeit des Bromsilbers gegenüber dem Chlorsilber in einer Kochsalzlösung“. Durch weitere, sorgfältige Versuche stellte FEHLING auch fest, daß schon gleich zu Anfang der Fällung nicht etwa reines Bromsilber erhalten wird, sondern daß der Niederschlag bereits Chlorsilber enthält, ehe alles Brom ausgefällt ist. Er ermittelte weiterhin auch, wie viel des überhaupt vorhandenen Halogens man ausfällen müsse, um (praktisch) alles Brom im Niederschlage zu haben.

Die Versuche FEHLING's lehren nun zwar, wie man bei der Analyse gemischter Chloride und Bromide durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat zu verfahren hat, sie lehren jedoch nichts über das Wesen der entstehenden gemischten Niederschläge, noch lassen sie ein möglicherweise vorhandenes zahlenmässiges Gesetz erkennen, das die Zusammensetzung des Niederschlages und der rückständigen Lösung mit einander in Zusammenhang bringt. Bei dem damaligen Stande unserer Wissenschaft war es ja in der That auch noch nicht möglich, die Fragen zu stellen und zu beantworten, die sich uns jetzt unwillkürlich aufdrängen.

Zunächst reden wir von der Thatsache, daß bei fraktionierter Fällung gemischter Lösungen von Chloriden und Bromiden durch Silbernitrat die ersten Niederschläge aus Bromsilber bestehen, das durch „mitgerissenes“ Chlorsilber mehr oder weniger stark „verunreinigt“ ist, während noch grössere oder kleinere Mengen von Bromiden in Lösung bleiben. Dieses Mitausfallen des Chlorsilbers

¹ *Journ. pr. Chem.* 45, 269.

² *Handbuch der anal. Chem.* (1836) 2, 574.

könnte nun auf sehr verschiedene Umstände zurückgeführt werden, wonach die Niederschläge als mehr oder weniger verschiedene Systeme aufzufassen wären:

1. der Niederschlag könnte ein mechanisches Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber sein (Analogie: Gemisch von Chlorkalium und Chlornatrium in für beide Salze gesättigter Lösung);

2. es könnte sich um ein schwer lösliches „Doppelsalz“ handeln (Analogie: Kaliumsulfat-Aluminiumsulfat);

3. das Chlorsilber könnte vom Bromsilber mechanisch eingehüllt und mit niedergerissen sein, wodurch es der Umsetzung mit den noch gelösten Bromiden entzogen worden wäre (Analogie: Ferrisulfat und Baryumsulfat (?));¹

4. das Chlorsilber könnte vom Bromsilber durch Adsorption festgehalten werden (Analogie: viele Stoffe durch Tierkohle);

5. Chlor- und Bromsilber könnten als isomorphe Mischung ausfallen;

6. es könnte sich schliesslich um eine „feste Lösung“ von Chlorsilber und Bromsilber handeln.²

Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, ging ich folgendermassen vor:

Gemischte, mit Salpetersäure gleich stark angesäuerte Lösungen von Chlorkalium und Bromkalium, welche diese beiden Salze in wechselnden Mengen enthielten, wurden mit gleichbleibenden Mengen Silbernitratlösung gefällt und dann in Bezug auf die Zusammensetzung des Niederschlages und der rückbleibenden Lösung untersucht. Die Mengenverhältnisse waren so bemessen, daß nach erfolgter Fällung die Lösung in Bezug auf die Summe von Chlorkalium und Bromkalium normal war, während ihr Volum 1000 ccm betrug.

Wie aus dem folgenden zu ersehen sein wird, werden die erhaltenen Resultate außerordentlich stark schon durch kleine Ver-

¹ Eine Untersuchung hierüber hat einer meiner Mitarbeiter in Angriff genommen.

² Ich bin mehrfach deswegen angegriffen worden, weil ich schon vor einigen Jahren ausgesprochen habe, man müsse — abweichend von van't Hoff u. a. — die isomorphen Mischungen von den festen Lösungen trennen. Die unlängst erschienenen ausführlichen Darlegungen Bodländer's über den Gegenstand („Über feste Lösungen“, *Neues Jahrb. d. Mineral.* [Beilage] 12, 52—114) zeigen, daß ich mit dieser Auffassung nicht mehr allein stehe, und daß sie wohl begründet war. Ich gedenke demnächst hierauf näher zurückzukommen.

unreinigungen der verwendeten Chemikalien und durch kleine Ungenauigkeiten der Analysenmethoden beeinflusst. Zur Beurteilung der Resultate ist es deshalb durchaus erforderlich, über diese Punkte nähere Angaben zu machen.

Das zur Anwendung gelangte Chlorkalium war als „rein“ von KAHLBAUM bezogen. Eine qualitative Prüfung desselben liefs als Verunreinigung nur etwas Wasser erkennen, die quantitative Analyse ergab jedoch eine weitere Verunreinigung, und zwar wurde dieselbe als Bromkalium erkannt. Als nämlich 75 g des Salzes in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser zu 900 ccm gelöst und mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -normal Silberlösung¹ gefällt wurden, verloren 1.35205 g des getrockneten, nach zweistündigem Rühren abfiltrierten Niederschlages beim Erhitzen im Chlorstrome 0.01375 g. Der Niederschlag enthielt hiernach 4.3 % Bromsilber. Hieraufhin wurden auch noch andere, im Institute vorhandene, z. T. schon vor Jahren, meist von KAHLBAUM bezogene Chlorkalium-Präparate in derselben Weise analysiert und alle enthielten Bromkalium, und zwar durchschnittlich $\frac{2}{3}$ Äquivalente Bromkalium auf 1000 Äquivalente Chlorkalium. Ich mache auf diese Thatsache noch ganz besonders aufmerksam, denn diese an sich minimale Verunreinigung muß überall da geradezu verhängnisvoll werden, wo kleine Halogensilbermengen mit grossen Mengen der Chlorkaliumlösungen in Berührung stehen, wie es z. B. der Fall ist, wenn Chlorsilberelektroden in Chlorkaliumlösung formiert werden, oder längere Zeit in dieser Lösung stehen; denn dann reichert sich, wie das obige Beispiel zeigt und wie wir noch ausführlich sehen werden, das Brom verhältnismässig ganz ausserordentlich in dem Niederschlage an. Mir selbst hat diese kleine Verunreinigung, die ich anfangs ganz übersehen hatte, eine ganze, mühevollen Versuchsreihe verdorben, und erst die theoretisch unmöglichen Resultate dieser Reihe führten mich auf die Spur der Verunreinigung.

Es ist leicht, das Brom zu entfernen, und so das Chlorkalium ganz rein zu erhalten. Man leitet durch die in der Hitze fast gesättigte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung eine Stunde lang einen Chlorstrom und dampft dann ein, bis das meiste auskrystallisiert ist. Das bei 120° scharf getrocknete Salz giebt bei der Analyse absolut richtige Zahlen; denn 1.3496 g des wie oben aus 75 g des Salzes gewonnenen Halogensilberniederschlages gaben im Chlorstrom

¹ Das ist $\frac{1}{100}$ der zur vollständigen Fällung erforderlichen Menge.

erhitzt 1.3495 g Chlorsilber, und aus dem belanglosen Gewichtsverlust von 0.0001 g würden sich nur 0,03 % Bromsilber berechnen.

Gerade so wenig wie das Chlorkalium erwies sich das KAHLBAUM'sche Bromkalium bei der quantitativen Analyse als ganz rein, denn die zu verschiedenen Zeiten bezogenen Präparate enthielten immer gegen ein Prozent Chlorkalium. Ein von KAHLBAUM eigens für mich hergestelltes Präparat jedoch erwies sich als absolut rein¹ und dieses wurde für die folgenden Versuche verwandt.

Das in der geschilderten Weise gereinigte Chlorkalium wurde zur Herstellung einer zweifach normalen Lösung verwendet, aus dem Bromkalium wurden normale, 0.1 normale und 0.01 normale Lösungen bereitet, und außerdem gelangte 0.1 normales Silbernitrat und eine Salpetersäure vom Volumgewicht 1.13 zur Anwendung. Aus diesen Lösungen wurden die folgenden Gemische hergestellt:

Tabelle I.

Nr.	KBr	2 norm. KCl	HNO ₃	H ₂ O	AgNO ₃	Milli-Mole	
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	KBr	KCl
1	10	505	10	375	100	0.1	1010
2	20		10	365	100	0.2	1010
3	30		10	355	100	0.3	1010
4	50		10	335	100	0.5	1010
5	70		10	315	100	0.7	1010
6	100	505	10	285	100	1	1010
7	20	505	10	365	100	2	1010
8	30	505	10	355	100	3	1010
9	50	500	10	340	100	5	1000
10	70	500	10	320	100	7	1000
11	100	500	10	290	100	10	1000
12	20	495	10	375	100	20	990
13	30	490	10	370	100	30	980
14	50	480	10	360	100	50	960
15	100	455	10	335	100	100	910
16	200	405	10	285	100	200	810
17	400	305	10	185	100	400	610

Wie aus den Zahlen der Tabelle hervorgeht, enthielt also die Lösung vor Zusatz des Silbernitrates in 900 ccm immer sehr nahe

¹ Siehe meine diesbezügliche Mitteilung *Z. anorg. Chem.* 18, 77—82.

1010 Milli-Mole Bromkalium + Chlorkalium. Liefs man dann unter starkem, von einem Heißeftmotor bewegtem Röhren aus der Pipette in dünnem Strahle die 100 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Silbernitrat einfliessen, so entstand zunächst eine milchige Trübung, die sich bald zu feinen Flocken zusammenballte. Da so 10 Milli-Mole Halogensilber ausfielen, so enthielten die Lösungen schließlich in den nun vorhandenen 1000 ccm noch 1000 Milli-Mole Halogenkalium; sie waren also normal.

Es war nun zu untersuchen, welche Zusammensetzung der Niederschlag hatte, daraus ergab sich dann weiter die Zusammensetzung der rückbleibenden Lösung.

Schon der Augenschein lehrte, dafs der Niederschlag — namentlich in den von bromärmeren Lösungen — nach einiger Zeit nicht mehr derselbe war, als welcher er anfangs ausfiel; denn anfangs war er schneeweifs, sehr bald aber wurde er — er war natürlich dauernd gegen das Tageslicht geschützt — mehr oder weniger gelb. Bei dem namentlich in den ersten Lösungen so auferordentlich stark überwiegenden Chlorkalium fiel eben zunächst ganz überwiegend Chlorsilber aus, das sich allmählich mehr oder weniger weitgehend in gelbes Bromsilber umsetzte, eine Annahme, die durch einige, verschieden lange Zeit nach der Fällung ausgeführte quantitative Analysen ihre volle Bestätigung fand.

Es mufste nun zunächst untersucht werden, ob diese Umsetzung des suspendierten Chlorsilbers mit dem gelösten Bromkalium einem Gleichgewicht zustrebt, und wann dieses Gleichgewicht erreicht ist; denn die Niederschläge durften natürlich erst untersucht werden, wenn das erwartete Gleichgewicht mit Sicherheit erreicht war. Zu dem Zwecke wurden die folgenden Versuche angestellt:

Versuch 18: Zu einer Mischung von 50 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KBr + 500 ccm 2-norm. KCl + 10 ccm HNO_3 + 430 ccm Wasser wurden 10 ccm norm. AgNO_3 gegeben, und der Niederschlag nach $\frac{1}{2}$ -stundenlangem Röhren abfiltriert; er enthielt 46.11 % AgBr.

Versuch 19: ebenso, aber erst nach 10 Stunden abfiltriert: 46.90 % Ag Br.

Die Differenz $46.90 - 46.11 = 0.79\%$ ist weit gröfser als die Unicherheit der Analyse,¹ folglich war das Gleichgewicht nach $\frac{1}{2}$ Stunden noch nicht erreicht gewesen. Da die Änderung von $\frac{1}{2}$ Stunde bis 10 Stunden jedoch nur noch klein ist, so kann man

¹ Vergl. weiter unten.

nach allgemein gültigen, bekannten Regeln¹ schliessen, daß das Gleichgewicht nach 10 Stunden erreicht war.

Versuch 20: bestätigt diesen Schluss. Es wurde nämlich aus obiger Mischung zunächst das Chlorkalium fortgelassen, so daß zuerst reines Bromsilber ausfiel. Dann wurde erst das Chlorkalium zugegeben und nach 10 Stunden filtriert. Die Analyse ergab 46.78 % Bromsilber im Niederschlage, also innerhalb der Versuchsfehler dasselbe Resultat, wie Nr. 19. Die Rückverwandlung des Bromsilbers in das Halogensilbergemisch hatte also nach 10 Stunden zum selben Resultate geführt, wie die gleichzeitige Fällung der Halogene. Die erhaltenen Resultate ließen erwarten, daß das Gleichgewicht schon in weit kürzerer Zeit als 10 Stunden erreicht sein würde, zumal wenn noch eine kleine Änderung vorgenommen würde. Die soeben besprochenen drei Versuche waren, wie angegeben, mit normaler Silbernitratlösung ausgeführt. Hierbei schied sich das Halogensilber sofort in dicken, käsigen Flocken, also in relativ kompakter Form aus, was für die nachträgliche Umsetzung natürlich wenig vorteilhaft ist. Es wurden deshalb noch zwei Versuche mit $\frac{1}{10}$ -norm. Silbernitrat ausgeführt, wobei zunächst nur eine milchige Trübung auftritt, die sich dann zu kleinen Flöckchen verdichtet, also Bedingungen, welche für eine nachträgliche Umsetzung sichtlich viel vorteilhafter sind.

Versuch 21: 50 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KBr + 10 ccm HNO_3 + 40 ccm H_2O gefällt mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 , dazu 200 ccm 2-norm. KCl.

Versuch 22: 200 ccm 2-norm. KCl + 10 ccm HNO_3 ; 40 ccm H_2O gefällt mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 ; dazu 50 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KBr.

Die Versuche unterscheiden sich also nur dadurch, daß bei Nr. 21 zuerst reines Bromsilber ausgefällt wurde, bei Nr. 22 aber reines Chlorsilber, und doch waren die Niederschläge schon nach einer Stunde identisch, denn nach dieser Zeit analysiert gab Nr. 21: 52.51 und Nr. 22: 52, 58% AgBr. Es handelt sich hier also um wirkliche Gleichgewichtszustände, die schon nach kurzer Zeit von den verschiedenen Enden her erreichbar sind.

Nachdem diese Frage erledigt war, mußte ein etwaiger Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht untersucht werden, da sich hieraus die Notwendigkeit ergeben konnte, bei konstanter Temperatur zu arbeiten. Die folgenden 3 Versuche bestanden deshalb darin, daß Mischungen von je 70 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KBr + 500 ccm

¹ OSTWALD, „Grundriss“, S. 294.

2-norm. $\text{KCl} + 10 \text{ ccm } \text{HNO}_3 + 320 \text{ ccm } \text{H}_2\text{O}$ mit je 100 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 gefällt wurden, und zwar erfolgte die Fällung bei
 Versuch Nr. 23: bei 1° ;
 Versuch Nr. 24: bei 18° ;
 Versuch Nr. 25: bei $37\frac{1}{2}^\circ$.

Nachdem noch 2 Stunden lang bei diesen Temperaturen gerührt worden war, wurden die Niederschläge abfiltriert und analysiert. Es ergab Nr. 23: 68.94% AgBr ; Nr. 24: 62.72% AgBr und Nr. 25: 55.31% AgBr . Die Temperatur hat demnach einen ziemlich beträchtlichen Einfluß auf die Zusammensetzung des Niederschlages ausgeübt, für das Intervall von 1° bis 18° war die Änderung pro Grad 0.366% AgBr , für 18° bis $37\frac{1}{2}^\circ$ 0.380%, im Mittel also pro Grad 0.373% oder etwa 0.5% des überhaupt im Niederschlage vorhandenen Bromsilbers. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, bei der Ausführung der Versuche auf genügende Konstanz der Temperatur zu achten. Weiter ist aus dem Resultat die Lehre zu ziehen, daß man bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten muß, möglichst unter Eiskühlung, wenn es sich darum handelt, kleinere Menge Brom in einer Chloridlösung durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat zu bestimmen. Die bei $19 \pm 1^\circ$ ausgeführten Versuche gaben die folgenden Resultate:

(Siehe Tabelle II auf S. 90.)

Zu dieser Tabelle ist zunächst zu bemerken, daß die vier nicht mit fortlaufender Nummer versehenen Versuche einer anderen, früheren Versuchsreihe entstammen, für welche das oben erwähnte, mit etwas Bromkalium verunreinigte Chlorkalium zur Anwendung gelangte. Diese Versuche sind deshalb für diese Verunreinigung korrigiert worden, also nicht ganz so sicher, wie man sieht, ordnen sie sich aber doch ganz gut der Reihe der späteren, korrekten Versuche ein, was auch für die weiterhin, durch Rechnung noch zu erhaltenden Resultate zutrifft. Beide Reihen bestätigen und ergänzen sich demnach in glücklichster Weise. Weiter ist zu bemerken, daß bei den Versuchen Nr. 1 bis 12 je 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden lang gerührt wurde, ehe die Niederschläge abfiltriert wurden, bei den Versuchen Nr. 13 bis 17 aber je 7 Stunden lang.

Während die Einzelheiten bezüglich der Analysen, auf welcher sich die in der Tabelle mitgeteilten Zahlen stützen, einer bald folgenden Mitteilung vorbehalten bleiben, muß hier doch kurz angegeben werden, in welchem Zusammenhange die Zahlen der einzelnen Reihen unter einander stehen.

Tabelle II.

Nr.	Im Niederschlage Milli-Mole		In der Lösung Milli-Mole	
	AgBr	AgCl	KBr	KCl
1	0.064	9.84	0.086	1000
2	0.131	9.77	0.089	1000
3	0.207	9.70	0.093	1000
4	0.349	9.55	0.151	1000
5	0.503	9.40	0.197	1001
6	0.726	9.18	0.274	1001
—	1.18	8.71	0.43	1001
7	1.44	8.47	0.56	1002
8	2.14	7.77	0.86	1002
—	3.25	6.64	1.41	1003
9	3.49	6.41	1.51	994
10	4.74	5.17	2.26	995
—	5.59	4.80	3.07	996
11	6.29	3.61	3.71	996
—	7.84	2.06	7.82	998
12	8.60	1.31	11.40	989
13	9.17	0.796	20.83	979
14	9.52	0.382	40.48	960
15	9.75	0.154	90.25	910
16	9.88	0.072	190.2	810
17	9.87	0.032	390.1	610

Die Fällungen wurden stets mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Silbernitratlösung ausgeführt. Wegen der Löslichkeit des Halogensilbers in der Halogenkaliumlösung fielen nun jedoch nicht genau 10 Milli-Mole Halogensilber aus, sondern weniger. Bei Versuch Nr. 1 wog das Halogensilber, in Chlorsilber verwandelt, 1.4213 g; bei Versuch Nr. 2: 1.4187 g; bei Nr. 3: 1.4195 g und bei Nr. 4: 1.4207 g, im Mittel 1.4200 g, das sind 9.903 Milli-Mole. Diese Zahl kehrt als Summe AgBr+AgCl in jeder Versuchsreihe wieder, so daß es genügte, das Verhältnis AgBr:AgCl durch Behandlung eines aliquoten Teiles des Niederschlages mit Chlor zu bestimmen. Hierdurch wird die nicht geringe Mühe der Analysen augenscheinlich sehr verringert. So waren denn aus der Summe AgBr+AgCl = 9.903 und aus dem Verhältnis AgBr:AgCl die Zahlen für das Bromsilber und für das Chlorsilber ermittelt, die außerdem gesuchten Zahlen für das in Lösung gebliebene Bromkalium und Chlorkalium sind dann einfach dadurch zu erhalten, daß man von den

eingemessenen Mengen Chlorid und Bromid die ausgefällten in Abzug bringt.

Aus den Zahlen der Tabelle II ergibt sich nun sofort und ohne jede Rechnung ein sehr wichtiges Resultat. Weiter oben war als erste Möglichkeit die aufgeführt, daß der aus einer gemischten Chlor-Brom-Kaliumlösung durch Silbernitrat ausfallende Niederschlag ein mechanisches Gemenge von Chlor- und Bromsilber ist. Die beiden ersten Spalten der Tabelle II zeigen nun, daß alle Niederschläge neben Chlorsilber auch Bromsilber enthalten. Aus der 4. Spalte ist weiter zu entnehmen, daß die mit den verschiedenen Niederschlägen im Gleichgewicht stehenden Lösungen etwa bis zu Nr. 12 in Bezug auf die Konzentration des Chlorkaliums gleich sind, sie müßten demnach nach der Phasenregel auch in Bezug auf das gelöste Bromkalium unverändert sein, da mechanische Gemenge von Bromsilber und Chlorsilber unabhängig vom Mischungsverhältnis als (feste) Körper von konstantem Wirkungswert konstante Zusammensetzung mit ihnen im Gleichgewicht stehender Phasen bedingen.¹ Im krassesten Widerspruch zu dieser Forderung zeigt nun aber die 3. Spalte, daß die Konzentration des Bromkaliums vom 1. bis zum 12. Versuche um etwa das 200fache zunimmt, es ist also gänzlich ausgeschlossen, daß die gemischten Halogensilberniederschläge ein mechanisches Gemenge sind. Bromsilber und Chlorsilber mischen sich vielmehr vollständig in allen Verhältnissen derart, daß jede Mischung als einheitliche Phase wirkt. Ich glaube diese Thatsache noch ganz besonders betonen zu sollen, da Herr K. SPECKTER in seiner mir freundlichst übersandten² Dissertation³ auf S. 46 zu dem genau entgegengesetzten Schlusse kommt, „daß sich die isomorphen Mischungen überhaupt nicht bilden, oder nur in geringem Grade.“

Fassen wir nun die Zusammensetzung der Niederschläge näher ins Auge, so finden wir alle denkbaren Verhältnisse, indem ein regelmäßiger, ganz allmählicher Übergang von fast reinem Chlorsilber zu fast reinem Bromsilber stattfindet, während sich parallel auch in der Lösung das Verhältnis von Bromkalium zu Chlorkalium zu Gunsten des ersteren verschiebt. Die beiden ersten Spalten der Tabelle III lassen diese Beziehungen bequem übersehen:

¹ Vergl. noch weiter unten.

² Am 20. Oktober 1898 (also nach Abschluß vorliegender Abhandlung).

³ Über eine quantitative elektrolytische Trennungsmethode der Halogene Chlor, Brom und Jod.

Tabelle III.

Nr.	1.	2.	3.		4.
	$\frac{\text{AgBr}}{\text{AgCl}}$	$\frac{\text{KBr}}{\text{KCl}}$	$\frac{\text{AgBr}}{\text{AgCl}}$	$\frac{\text{KBr}}{\text{KCl}}$	$\frac{\text{AgBr}}{\text{KBr}}$
1	0.0065	0.000036	184		1.81
2	0.0134	0.000069	194		1.90
3	0.0218	0.000093	228		2.20
4	0.0365	0.000151	241		2.32
5	0.0535	0.000197	271		2.55
6	0.0791	0.000274	289		2.65
—	0.136	0.000475	286		2.49
7	0.170	0.000563	301		2.55
8	0.275	0.000861	320		2.48
—	0.489	0.00141	348		2.30
9	0.545	0.00152	360		2.31
10	0.917	0.00228	403		2.10
—	1.30	0.00308	423		1.83
11	1.74	0.00372	469		1.70
—	3.81	0.00784	487		1.00
12	6.58	0.0115	570		0.75
13	12.45	0.0213	585		—
14	24.9	0.0422	591		—
15	63.3	0.0992	638		—
16	136.6	0.2348	581		—
17	308.5	0.6395	482		—

Während also das Verhältnis $\text{AgBr}:\text{AgCl}$ im Niederschlage von 0.0065 auf 308.5, das heisst auf den 47000fachen Betrag anwächst, wächst das Verhältnis $\text{KBr}:\text{KCl}$ in der Lösung von 0.000036 auf 0.6395, das heisst auf den 18000fachen Betrag, also nur etwa $\frac{1}{3}$ so stark. Das Verhältnis der Quotienten $\frac{\text{AgBr} \cdot \text{KBr}}{\text{AgCl} \cdot \text{KCl}}$ läßt die Spalte 3 der Tabelle III leicht übersehen: das Verhältnis wird in ganz regelmässiger Weise langsam gröfser, während sich das Verhältnis $\text{Br}:\text{Cl}$ im Niederschlage um den ungeheueren Betrag von 1:47000 ändert, zeigt das Verhältnis $\left(\frac{\text{Br}}{\text{Cl}}\right)$ im Niederschlag): $\left(\frac{\text{Br}}{\text{Cl}}\right)$ in Lösung) eine relativ ganz aufserordentliche Konstanz. So findet z. B. bei den Versuchspaaren 1 und 2, 3 und 4, 6 und 7 u. s. w. im Niederschlage ein Wachsen des Verhältnisses $\text{Br}:\text{Cl}$ um etwa 100% statt, während die entsprechenden Zahlen der Spalte 3 immer nur um etwa 5% gröfser werden. Es besteht demnach eine sehr einfache Gesetzmässigkeit

zwischen der Zusammensetzung eines gemischten Chlor-Bromsilber-Niederschlags und der Zusammensetzung einer gemischten Chlor-Bromkalium-Lösung, mit welcher der Niederschlag im Gleichgewicht steht.

In Bezug auf die Zahlen der Spalte 3 in Tabelle III ist noch der Umstand auffallend, daß die beiden letzten Zahlen nicht mehr an dem regelmäßigen, langsamen Wachsen teilnehmen, sondern wieder kleiner werden. Hierzu ist aber zu bemerken, daß gerade diese letzten Zahlen der Spalte — ebenso wie die ersten — relativ unsicher sind, wie die folgenden Angaben zeigen: Das der Analyse unterworfenen Halogensilbergemisch des Versuches Nr. 16 verlor im Chlorstrom 0.43395 g an Gewicht, während es 0.4371 g verloren haben würde, wenn es reines Bromsilber gewesen wäre. Die ganze Berechnung des Versuches Nr. 16 basiert also auf der Gewichts-differenz von 0.0031 g, so daß eine Unsicherheit des Gewichtes von nur 0.0003 g das Resultat schon um 10% beeinflusst. Bei Versuch Nr. 17 beträgt die kritische Differenz gar nur 0.0014 g, so daß 0.0003 g schon 20% des Resultates ausmachen.¹ Ich wage einstweilen nicht zu entscheiden, ob das schließliche Kleinerwerden der Zahlen zu Recht besteht.

Er ist nun weiter von Interesse, die Konzentration des Bromsilbers im Niederschlage mit der Konzentration des Bromkaliums in der Lösung zu vergleichen. Da die Summe der Moleküle Bromsilber+Chlorsilber immer konstant ist, so ist auch die molekulare Konzentration $\text{AgBr}:(\text{AgBr}+\text{AgCl})$ proportional den Molen AgBr im Niederschlage. Da weiter die Summe Chlorkalium+Bromkalium in Lösung immer nahe dieselbe ist, so ist auch das molekulare Verhältnis $\text{KBr}:(\text{KBr}+\text{KCl})$ in der Lösung proportional den Molen KBr in Lösung. Aber auch die räumliche Konzentration des Bromsilbers im Niederschlage ist der überhaupt vorhandenen Bromsilbermenge nahe proportional, weil sich das Volumen des Niederschlages wegen der nahe gleichen Molekularvolumina von Chlor- und Bromsilber nur wenig ändert. Da weiter auch das Volum der Lösung bei allen Versuchen das nämliche ist, so sind sowohl die molekularen als auch die räumlichen Konzentrationen des Bromsilbers im Niederschlage und des Bromkaliums in der Lösung proportional den überhaupt vorhandenen Mengen Bromsilber

¹ Über den Grad der Zuverlässigkeit der Analysen siehe eine folgende Mitteilung.

und Bromkalium. Die Spalte 4 der Tabelle III zeigt das Verhältnis der erwähnten Konzentrationen. Diese Spalte ist außerordentlich interessant. Während sich von Versuch 3 bis 10 die Konzentration des Broms im Niederschlage etwa verdreißundzwanzigfach, ist das Verteilungsverhältnis des Broms zwischen Niederschlag und wässriger Lösung fast absolut konstant! Eine weitere Überlegung macht dieses Resultat noch interessanter.

In der wässrigen Lösung haben wir Bromkalium und Chlorkalium gemischt. Beide Salze haben (nahe) gleiche Ionisationskonstante.¹ Nach dem Satze: „zwei binäre Elektrolyte gleicher Ionisationskonstante mit einem gemeinsamen Ion sind in gemeinsamer Lösung gleich stark ionisiert,“² ist also das Konzentrationsverhältnis der Brom- und Chlorionen in der Lösung gleich dem Konzentrationsverhältnis des gesamten Bromids und Chlorids in der Lösung. Im Konzentrationsverhältnis der Brom- und Chlorionen steht nun aber augenscheinlich auch das ionisierte in der Lösung vorhandene Brom- und Chlorsilber, und — auf Grund des soeben citierten Satzes — auch das gelöste, nicht ionisierte Brom- und Chlorsilber; folglich gilt für die Lösung

$$\frac{\text{undissoziiertes AgBr}}{\text{undissoziiertes AgCl}} = \frac{\text{gesamt KBr}}{\text{gesamt KCl}}$$

oder

$$\frac{\text{undissoziiertes AgBr}}{\text{gesamt KBr}} = \frac{\text{undissoziiertes AgBr} + \text{AgCl}}{\text{gesamt KBr} + \text{KCl}}.$$

Solange nun der Niederschlag nur wenig Bromsilber enthält, also wesentlich aus Chlorsilber besteht, wird er auch nahe dessen Löslichkeit zeigen,³ so daß für diese Fälle der Zähler der rechten Seite obiger Gleichung konstant ist. Aber auch der Nenner dieser Seite ist konstant, folglich ist in der Lösung

$$\frac{\text{undissoziiertes AgBr}}{\text{gesamt KBr}} = K.$$

Wie aus Spalte 4 der Tabelle III ersichtlich, ist nun aber auch das Verhältnis

$$\frac{\text{AgBr des Niederschlages}}{\text{gesamt KBr}}$$

¹ NERNST, „Theoretische Chemie“ (1. Aufl.), S. 301.

² Ebendasselbst S. 406.

³ Eine eingehende Untersuchung der Löslichkeit gemischter Chlorbromsilberniederschläge ist bereits im Gange.

für die entsprechenden, bromidarmen Versuche sehr nahe konstant, folglich ist



sehr nahe unveränderlich, d. h. das Verteilungsverhältnis des Bromsilbers zwischen Niederschlag und Lösung ist für die kleineren Konzentrationen sehr nahe konstant.

Diese Beziehungen gestatten nun, der oben aufgeworfenen Frage nach der Natur der gemischten Halogensilberniederschläge näher zu treten. Die Annahme, daß letztere ein mechanisches Gemenge seien, ist schon als unzulässig nachgewiesen worden. Gegen das Vorliegen von „Doppelsalzen“ spricht die kontinuierliche Änderung in der Zusammensetzung von Niederschlag und Lösung. Eine mechanische Einhüllung des vom ausfallenden Bromsilber mit „niedergelassenen“ Chlorsilbers kann nicht vorliegen, da sich das Chlorsilber nachträglich bis zum nämlichen Gleichgewichtszustande in das Bromsilber einführen läßt. Auch um eine an 4. Stelle in Betracht gezogene Adsorptionserscheinung kann es sich nicht handeln, da sich sonst trotz weitgehender Änderung der äußeren Bedingungen nicht dieselben Endzustände herstellen könnten, andererseits auch der im Verlaufe der Reihen thatsächlich erfolgende Wechsel der Rollen zwischen adsorbierendem und adsorbiertem Körper unmöglich wäre. Es bleiben deshalb nur die beiden letzten Möglichkeiten bestehen: die gemischten Halogensilberniederschläge sind entweder isomorphe Mischungen oder „feste Lösungen“.

Da nun die käsigen Halogensilberfällungen wohl ganz allgemein als amorphe Körper gelten, so wäre zunächst die Frage aufzuwerfen, ob bei solchen überhaupt von isomorphen Mischungen die Rede sein könne, oder ob diese nur bei krystallisierten Substanzen möglich sind. Ich für meine Person trage kein Bedenken, den Begriff der isomorphen Mischung auch auf nicht krystallisierte Gebilde zu übertragen, indem ich diesen Begriff dahin definiere, daß eine isomorphe Mischung dadurch zu stande kommt, daß die nach irgend welchem Gesetz angeordneten Moleküle einer Substanz Molekül für Molekül durch die Moleküle einer anderen Substanz in ihren Funktionen vertreten werden. Die Lösungen, einschließlic der „festen“, entstehen im Gegensatz hierzu dadurch, daß sich zwischen die Moleküle einer Substanz die einer anderen einlagern, sie mehr

oder weniger verdrängend, ohne sie jedoch Molekül für Molekül zu ersetzen und ohne ihre Funktionen im System zu übernehmen.¹

Hiernach fasse ich trotz des amorphen Zustandes das Halogensilbergemisch als isomorphe Mischung auf. Will man für dieses amorphe Gemisch die Sätze vom Verteilungsgleichgewicht gelten lassen, so kommt man zu dem Schlufs, daß dem Bromsilber in den festen bromarmen Niederschlägen und in der flüssigen Phase dieselbe Molekulargröße zukommt; diese Molekulargröße aber ist die der einfachen Formel AgBr .

Die vorstehend mitgeteilten Thatsachen sind nun augenscheinlich von größter Wichtigkeit für die quantitative Analyse solcher Salzgemische, welche neben sehr viel Chlorid nur wenig Bromid enthalten, bei welchen man deshalb, nach FEHLING, das Brom erst durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat anreichern muß. Nachdem die Gesetzmäßigkeit der fraktionierten Fällung so weitgehend erkannt ist, ist es leicht, das zweckmäßigste Verfahren für die Ausführung der Analyse anzugeben. Da die von FEHLING ohne nähere Kenntnis dieser Gesetzmäßigkeiten gegebene Vorschrift noch sehr verbesserungsfähig ist, so werde ich in einer bald nachfolgenden Arbeit über die Analyse gemischter Chloride und Bromide noch des näheren hierauf eingehen, und hier wird man auch genaue Angaben über die analytischen Grundlagen der oben mitgeteilten Resultate finden.

¹ Ich gedenke hierauf demnächst näher einzugehen.

Breslau, Chemisches Universitätslaborium, im September 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1898.

Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.

Von

F. W. KÜSTER und A. THIEL.

Es ist schon lange bekannt, daß die Bestimmung von Schwefelsäure durch Fällung mit Baryumchlorid bei Gegenwart irgend beträchtlicher Mengen von Eisen in der Lösung fehlerhaft, meist sehr fehlerhaft ausfällt. Zahlreiche Forscher hatten schon versucht, Bedingungen ausfindig zu machen, bei deren Einhaltung trotz vorhandenen Eisens die Gewinnung reinen Baryumsulfats möglich wäre, immer jedoch waren die diesbezüglichen Versuche vergebens gewesen, und zuletzt kamen dann P. JANNASCH und TH. W. RICHARDS¹ auf Grund einer nochmaligen, sehr eingehenden und systematischen Experimentaluntersuchung zu dem Schlufs: „Unsere Versuche zeigen wohl unzweideutig und klar genug, daß bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen eine sichere Ermittlung der Schwefelsäure durch einfache Fällung derselben mit Baryumchlorid nicht möglich ist.“² Diesen Forschern gebührt denn auch das Verdienst, aufgeklärt zu haben, in welcher Form das „mitgerissene“ Eisen in das Baryumsulfat übergeht. Da diese Form Ferrisulfat ist, das beim Glühen des Niederschlages Schwefeltrioxyd verliert, so war auch die so sehr befremdliche Thatsache erklärt, daß das Gewicht des gefällten Baryumsulfats trotz des mitgerissenen Eisens stets zu klein gefunden wird.

Im Hinblick auf dieses unwiderlegte Resultat JANNASCH's muß eine Anweisung befremden, welche C. FRIEDHEIM in seiner „Quantitativen Analyse“ (1897) bezüglich der Reinigung des mit Eisen ver-

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 39, 321—334.

² *l. c.* S. 333.

Z. anorg. Chem. XIX.

unreinigten Baryumsulfatniederschlag¹ giebt. Der ungetrocknete Niederschlag ist hiernach auf dem Filter zunächst mit Schwefelammonium zu digerieren, wodurch das Eisen in Schwefeleisen übergehen soll, das dann nach dem Fortwaschen des Schwefelammoniums durch verdünnte, heiße Salzsäure entfernt werden soll. JANNASCH giebt nun aber einmal ausdrücklich an,² daß auf diesem Wege das Auswaschen des Eisens nicht gelingt, aber selbst wenn es gelänge, wäre damit sichtlich für die Schwefelsäurebestimmung nicht nur nichts gewonnen, sondern der Fehler wäre im Gegenteil noch vergrößert. Denn da das Eisen als Sulfat im Niederschlage enthalten ist, so würde bei der Umwandlung des Sulfats in Sulfid die fragliche Menge Schwefelsäure in Lösung und damit für die Analyse verloren gehen, die Salzsäure nähme dann aber auch noch das Eisen fort, der Gesamtverlust wäre also weit größer, als ohne jede „Reinigung“ des Niederschlages.

Zunächst haben wir uns nun zu allem Überflusse nochmals überzeugt, daß in der That bei der Schwefelsäurebestimmung bei Gegenwart von Eisen auch bei aller Vorsicht falsche, und zwar stets viel zu kleine Resultate erhalten werden.

1. Versuchsreihe.

Je 20 ccm einer verdünnten, für alle Versuchsreihen verwendeten Schwefelsäure wurden, noch weiter mit viel Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, kochend durch langsames Eintropfen von 15 ccm einer etwa 10%igen Lösung von Baryumchlorid gefällt und weiter ganz nach der Vorschrift von FRESSENIUS³ behandelt. Vier Versuche gaben⁴ in guter Übereinstimmung 0.7135, 0.7120, 0.7130 und 0.7135 g, im Mittel 0.7130 g BaSO₄. Die größte Abweichung vom Mittel beträgt nur 0,14%.

2. Versuchsreihe.

Die Versuche dieser Reihe wurden genau so ausgeführt, wie die der vorigen Reihe, nur wurden der Schwefelsäure vor der Fällung noch je 5 ccm einer 5%igen Lösung von Eisenchlorid zugegeben. Die Lösungen enthielten so etwa 2 Atome Eisen auf 3 Atome

¹ S. 189.

² l. c. S. 329.

³ *Quantitative Analyse* 1, 391 f.

⁴ Sämtliche Analysen — über 100 an der Zahl — wurden von A. THIEL ausgeführt.

Schwefel, ein Verhältnis, wie es ähnlich bei der so wichtigen Analyse der Kiese vorkommt. Vier Versuche gaben 0.6540, 0.6690, 0.6720 und 0.6576 g durch Eisenoxyd sehr stark rot gefärbtes Baryumsulfat, im Mittel 0.6632 g Baryumsulfat, also um 0.0498 g oder 7% zu wenig! Die einzelnen Versuche bei Gegenwart von Eisen weichen auch unter einander sehr stark ab, bis zu $1\frac{1}{2}\%$ vom Mittel.

Wir machten auch noch andere Versuche mit größeren und kleineren Mengen von Eisenchlorid, wobei sich ergab, daß der Eisengehalt der Lösung und der Gewichtsverlust an Baryumsulfat einander parallel gehen; wir wollen jedoch hier nicht näher auf diesen noch nicht abgeschlossenen Teil unserer Untersuchung eingehen.

JANNASCH hat also zuerst die eigentliche Natur der Verunreinigung des Baryumsulfats durch Eisen erkannt, seine Entdeckung hat ihn jedoch nicht auf den richtigen, so naheliegenden Weg verwiesen, der zur Vermeidung der Fehler führen muß.

Es darf als erwiesen gelten, daß das Eisen als Ferrisulfat in das Baryumsulfat eingeht. Ferrisulfat kann sich nun aber nur aus einer Lösung abscheiden, die Ferriionen und Schwefelsäureionen enthält, seine Abscheidung aber ist unmöglich, wenn eine oder beide dieser Ionenarten aus der Lösung entfernt oder doch auf eine minimale Konzentration heruntergedrückt werden. Die Schwefelsäureionen können wir nun natürlich nicht beseitigen, da es sich ja gerade um deren Bestimmung handelt. Die störenden Ferriionen aber können leicht entfernt werden. Das kann auf zweierlei Weise geschehen: entweder man fällt das Eisen in irgend einer zweckmäßigen Form aus der Lösung aus, oder aber man führt es in ein unschädliches komplexes Ion über.

Das erste, näher liegende Mittel ist schon versucht und empfohlen worden. Man hat vorgeschlagen, das Eisen zunächst durch Ammoniak als Hydroxyd abzuscheiden und die Schwefelsäure erst im Filtrat zu fällen. Das Filtrieren und Auswaschen des gallertigen Eisenhydroxydes ist jedoch umständlich und zeitraubend; zudem hat sich ergeben, daß der Niederschlag trotz sorgfältigsten Auswaschens hartnäckig Schwefelsäure in Gestalt basischer Sulfate zurückhält, so daß die Fällung nach dem Lösen in Salzsäure noch mehrmals wiederholt werden muß. Diese mehrfach wiederholten Operationen sind natürlich — abgesehen vom Zeitverlust — unvermeidliche Fehlerquellen, und JANNASCH verwirft deshalb mit Recht das Verfahren, da trotz

wiederholter Fällung der durchschnittliche Schwefelsäureverlust noch 0.5 % beträgt.¹

Es schien uns jedoch, daß die Methode der Fällung des Eisens mit Ammoniak recht gut anwendbar sein könne, wenn man das mühsame und schwierige Abfiltrieren und Auswaschen des Eisenhydroxyds ganz vermeidet. Die folgenden Versuche bestätigen die Richtigkeit unserer Annahme.

3. Versuchsreihe.

20 ccm Schwefelsäure und 5 ccm Eisenchloridlösung wurden mit 25 ccm Wasser verdünnt und in der Kälte mit 20 ccm — d. i. ein Überschuß — Ammoniak (1 Vol. konzentriert + 9 Vol. Wasser) versetzt. Darauf wurde unter Umrühren bis nahe zum Sieden erhitzt und, ohne Rücksicht auf den Eisenhydroxydniederschlag, wie oben mit Baryumchlorid gefällt. Dann wurden 8 ccm Salzsäure von etwa 10 % hinzugegeben und die mäßig saure Lösung 2 Stunden lang in mäßiger Wärme mit dem Baryumsulfatniederschlag in Berührung gelassen. Nachdem sich die Lösung weiter während einer halben Stunde auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte, wurde durch ein Filter abgegossen. Der im Becherglase verbliebene Rückstand wurde kalt mit 2 ccm Salzsäure und dann mit 30 ccm siedendem Wasser übergossen. Nach einhalbstündigem Digerieren wurde die Flüssigkeit abgegossen, und das Dekantieren mit Salzsäure und Wasser nochmals wiederholt. Dann wurde der Niederschlag nach FRESSENIUS noch dreimal mit kochendem Wasser dekantiert, auf dem Filter ausgewaschen und gewogen. Das Baryumsulfat war tadellos weiß, also eisenfrei, und vier Versuche ergaben 0.7133, 0.7109, 0.7115 und 0.7142 g, im Mittel also 0.7125 g Baryumsulfat, das sind nur 0.0005 g oder 0.07 % weniger, als bei der Fällung der reinen Schwefelsäure. Man erhält demnach ohne jede zeitraubende Filtration durchaus richtige Werte, wenn man zum Zweck der Schwefelsäurebestimmung vorhandenes Eisen zunächst mit Ammoniak als Eisenhydroxyd ausfällt, dann die Lösung ohne Rücksicht auf den vorhandenen Niederschlag mit der erforderlichen Menge Baryumchlorid versetzt und nachträglich das Eisenhydroxyd wieder durch Salzsäure auflöst. Die kleinen, im Eisenhydroxyd eingeschlossen gewesenen Mengen von Schwefelsäure setzen sich dann augenschein-

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 89, 333.

lich nachträglich in Baryumsulfat um, ohne das nachweisbare Mengen von Eisensulfat mit eingeschlossen werden.

Wenn nun so auch schon ein sicheres und dabei höchst einfaches Verfahren gefunden war, Schwefelsäure trotz vorhandenen Eisens sicher zu bestimmen, so war doch noch der zweite, von der Theorie zur Verhinderung des Mitausfallens von Eisensulfat angezeigte Weg auf seine Gangbarkeit hin zu prüfen. Wie bereits oben angegeben, kommt dieser Weg darauf hinaus, die in der Lösung vorhandenen Ferriionen dadurch zu entfernen, das Eisen zum Bestandteil komplexer Ionen gemacht wird. Letzteres geschieht z. B. durch Zusatz von Oxalaten, wie aus der Unfällbarkeit des Eisens mit Ammoniak aus mit Oxalaten versetzten Lösungen hervorgeht. Das dieser Weg in der That zum Ziel führt, zeigt die folgende

4. Versuchsreihe.

Ein Gemisch von 20 ccm der früher benutzten Schwefelsäure, 5 ccm Eisenchlorid, 15 ccm Wasser und 25 ccm kalt gesättigten (etwa 4 %) Ammoniumoxalats wurde kochendheiß mit 15 ccm Baryumchlorid gefällt und dann mit 15 ccm Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wurde genau so behandelt, wie es bei der vorstehenden Versuchsreihe mit vorhergehender Fällung durch Ammoniak beschrieben ist, also noch 2 Stunden lang in der Wärme digeriert, $\frac{1}{2}$ Stunde lang abgekühlt (zur vollständigen Abscheidung des wenigen, in der heißen, sauren Flüssigkeit gelösten Baryumsulfats) u. s. w. Der geglähte Niederschlag war fast rein weiß und wog bei zwei Versuchen 0.7115 und 0.7129 g, im Mittel also 0.7122 g Baryumsulfat, das heißt nur 0.0008 oder 0.11 % weniger, als bei der Fällung der eisenfreien Schwefelsäure. Als Bestandteil komplexer Ionen in einer Lösung vorhandenes Eisen geht also nicht in ausfallendes Baryumsulfat über. Es ist somit ein zweites, höchst einfaches Verfahren gefunden, Schwefelsäure trotz großer Mengen mitgelösten Eisens quantitativ und rein als Baryumsulfat aus Lösungen abzuscheiden. Diesen Erfolg, den zu erringen schon so viele Fachgenossen so oft vergeblich versucht haben, verdanken wir mühelos einzig und allein unter Benutzung des JANNASCH'schen Resultates der Anwendung der Ionentheorie auf das fragliche Problem. Diese Theorie hat, wie namentlich OSTWALD bereits vor Jahren in seinem grundlegenden Buche gezeigt hat, sich schon auf unzählige, bis dahin ungelöste Probleme der analytischen Chemie mit bestem Erfolge anwenden lassen, überall hat sie

klärend und befruchtend gewirkt, sie erst hat die analytische Chemie zu einer wahren Wissenschaft erhoben. Es ist deshalb zu bedauern und gar nicht zu verstehen, daß die Mehrzahl unserer Analytiker es immer noch für überflüssig hält, sich auch nur oberflächlich mit dieser Theorie und ihren Lehren bekannt zu machen. Noch unlängst mußte sich der eine von uns zu seinem großen Bedauern davon überzeugen, daß auf der Mehrzahl unserer Universitäten dem chemischen Nachwuchs keine Gelegenheit oder auch nur Anregung gegeben wird, die analytische Chemie vom Gesichtspunkte dieser Lehren aus kennen zu lernen. Leider berechtigt auch nichts zu der Annahme, daß hierin in absehbarer Zeit Wandel geschaffen werde — anorganische und analytische Chemie werden noch lange die unvertretenen Stiefkinder unseres chemischen Unterrichts bleiben. —

Auch in das Molekül der Weinsäure tritt Eisen unter Bildung komplexer Ionen ein. Es wurde deshalb noch eine Versuchsreihe durchgearbeitet, welche sich von der vorhergehenden nur dadurch unterscheidet, daß das Oxalat durch Tartrat ersetzt wurde.

5. Versuchsreihe.

20 ccm der Schwefelsäure wurden mit 5 ccm Eisenchlorid, 20 ccm Wasser, 6 ccm konz. Ammoniumtartratlösung (von 38 %) und 15 ccm Ammoniak versetzt, wodurch eine ganz klare, rein gelbe, alkalische Lösung entsteht. Man fällt diese siedendheiß mit 15 ccm Baryumchlorid, säuert mit 20 ccm Salzsäure an, digeriert in mäßiger Wärme 4 Stunden lang, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde lang erkalten, gießt ab, setzt nochmals 5 ccm Salzsäure und 30 ccm siedendes Wasser zu, digeriert 1 Stunde lang in der Wärme, läßt erkalten, gießt ab, behandelt so noch einmal mit 2 ccm Säure und 20 ccm siedendem Wasser und dekantiert dann noch 5 mal mit je 20 ccm siedendem Wasser allein. Das Baryumsulfat ist nach dem Trocknen und Glühen zuweilen von abgeschiedener Kohle etwas grau, durch nochmaliges Glühen mit einigen Tropfen Schwefelsäure wird es dann hell lachsfarben, ist also schwach eisenhaltig, aber doch so wenig, daß die erhaltenen Resultate richtig sind. Vier Versuche ergaben nämlich 0.7144, 0.7117, 0.7116 und 0.7143 g, im Mittel also genau richtig 0.7130 g Baryumsulfat. Also auch hier hat das als Bestandteil komplexer Ionen vorhandene Eisen die genügend reine und quantitative Abscheidung der gelösten Schwefelsäure als Baryumsulfat nicht verhindert. Daß doch eine unschädlich kleine Menge des Eisens in den Niederschlag mit übergeht, liegt vielleicht z. B. daran,

dafs in der Tartratlösung die Konzentration der Ferriionen doch noch nicht auf das erforderliche Mindestmafs zurückgedrängt ist. Man wird dieses Verfahren mit Weinsäure, das nur als weiterer Beweis für die Unschädlichkeit des als Bestandteil komplexer Ionen vorhandenen Eisens hier angeführt wurde, überhaupt nicht anwenden, da es zu umständlich und auch nicht ganz so sicher ist, als die anderen Methoden; denn die Resultate weichen hier bis zu 0.20% vom richtigen Wert ab.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs dem Eisen auch durch Einführung in andere Molekularkomplexe die Möglichkeit genommen wird, die Schwefelsäurebestimmung dadurch unmöglich zu machen, dafs es sich dem Baryumsulfat als Ferrisulfat beimischt.

Breslau, Chem. Institut der Universität, im Oktober 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1896.

Über Silberdisulfid.

Von

A. HANTZSCH.

Gelegentlich einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit über die Veränderungen von Salzlösungen durch Nichtelektrolyte habe ich eine Beobachtung gemacht, der zufolge das bisher noch nicht bekannte Silberdisulfid leicht erhältlich ist, welches somit dem ebenfalls erst kürzlich entdeckten Silberdioxyd¹ entspricht. Silbernitrat löst sich bekanntlich nach WERNER sehr leicht und reichlich in Nitrilen auf. Versetzt man eine solche Lösung von Silbernitrat in Benzonitril mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, so scheidet sich allmählich ein rotbraunes Pulver ab; aus sehr konz. Silberlösungen fällt allerdings zuerst festes Silbernitrat aus, das aber durch Zusatz von mehr Benzonitril wieder gelöst, oder auch bei späterer Reinigung des Disulfids durch Auswaschen mit Benzonitril leicht entfernt werden kann. Nach 12—24stündigem Stehen im verschlossenen Kolben wird die erwähnte Fällung mit Benzonitril und Schwefelkohlenstoff, dann mit Alkohol und Äther gewaschen, jedoch möglichst rasch und bei möglichstem Luftabschluss, und ebenso rasch auf Thonplatten im Exsiccator getrocknet. Der Niederschlag ist alsdann fast reines Silberdisulfid, Ag_2S_2 .

Analyse.

Für Ag_2S_2 berechnet:	$\text{Ag} = 77.1 \%$	$\text{S} = 22.9 \%$
gefunden:	$\text{Ag} = 76.8 \%$	$\text{S} = 22.6 \%$

Der geringe Fehlbetrag beim Silber wie beim Schwefel ist auf Oxydation, d. i. auf Bildung von Spuren von Silbersulfat zurückzuführen; das lockere Pulver des Silberdisulfids oxydiert sich nämlich im feuchten Zustande so rasch, daß schon beim Schütteln mit Wasser in letzterem Silber und Schwefelsäure nachzuweisen ist.

¹ *Rec. trav. chim.* 17, 129—176.

Deshalb ergaben auch verschiedene Analysen von Präparaten, die mit Wasser oder auch nur einige Zeit mit feuchter Luft in Berührung gekommen waren, erheblich niedrigere Zahlen.

Silberdisulfid bildet ein sammetbraunes, auch unter dem Mikroskop völlig amorphes Pulver, das sich am Lichte oberflächlich schwärzt; es ist unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln; durch Schwefelkohlenstoff ist kein Schwefel extrahierbar. Beim Erhitzen im Probierröhrchen schmilzt es unter Blasenwerfen zu einer roten Flüssigkeit, um hierauf unter Sublimation von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd endlich metallisches Silber zurückzulassen. Doch liegt der Schmelz- resp. Zersetzungspunkt so hoch, daß er in den üblichen Flüssigkeiten nicht bestimmt werden konnte. Von verdünnter Salzsäure wird Silberdisulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in ein Gemisch von Chlorsilber und Schwefel verwandelt, von Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel gelöst.

Für die Bildung des Silberdisulfids ist es bemerkenswert, daß es nur aus einer Benzonitrillösung von Silbernitrat erhalten werden konnte.

Unter allen anderen Umständen entsteht nur schwarzes Silbermonosulfid, namentlich auch sogar schon dann, wenn man die Lösung von Silbernitrat in Benzonitril durch eine Lösung dieses Salzes in Pyridin ersetzt. Auch Jodsilber in Pyridinlösung verhält sich analog.

Andere Schwermetallsalze ergaben in indifferenten Lösungsmitteln ebenfalls keine abnormen Sulfide.

Gelegentlich sei noch bemerkt, daß aus einer Lösung von Silbernitrat in Benzonitril durch Ammoniak das bereits bekannte Silberdiamminnitrat $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ gefällt wird.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 54.0 %	53.9 %
NH ₃ = 15.0 „	15.2 „

Für die Ausführung obiger Versuche statue ich Herrn Dr. A. SAUER meinen besten Dank ab.

Würzburg, den 18. Oktober 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1898.

Bemerkung über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen.

Von

A. HANTZSCH.

In einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift¹ hat Hr. SABANEJEFF eine verdienstvolle Arbeit über „Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen“ veröffentlicht. Gewissermaßen als Ausgangspunkt für dieses Thema scheint er zwei von ihm ausführlich citierte Sätze aus meiner Arbeit „über die Isomerie der Verbindungen $N_2O_2H_2$ “ genommen zu haben, wonach „die Existenz von scharf gesonderten Isomeren von verschiedener Atomverkettung bei anorganischen Molekülen noch niemals sicher nachgewiesen worden ist“ und wonach wahrscheinlich „die Strukturisomerie nur eine spezielle, gerade für die Kohlenstoffverbindungen typische Art der Isomerie sei, während die Stereoisomerie die für die Verbindungen der übrigen Elemente normale und deshalb allgemeinere Art der Isomerie darstellen werde.“

Nach Hrn. SABANEJEFF ist nun dieser Zweifel durch die ihm gelungene Darstellung gut definierter strukturisomerer Ammonium-Hydroxylamin- und Hydrazinsalze (z. B. von saurem Ammoniumphosphit und Hydroxylaminhypophosphit) beseitigt, und nach seinen eigenen Worten die Frage auf so einfachem Wege gelöst worden, daß man sich nur wundern müsse, daß sie bis jetzt unausgearbeitet geblieben sei.

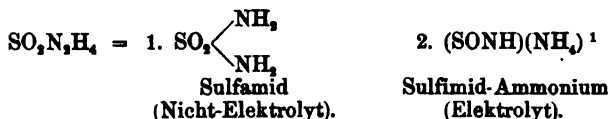
Allein die Frage nach der Existenz anorganischer Strukturisomerie hatte überhaupt eine etwas andere Bedeutung, und ist in dem Sinne, in dem ich sie aufgefaßt hatte, auch jetzt noch nicht gelöst. Wohl aber habe ich durch eine ungenaue Fassung obiger Sätze zu einem Mißverständnisse Anlaß gegeben, und möchte deshalb unter Berichtigung meiner Definition den Thatbestand feststellen.

¹ Z. anorg. Chem. 17, 480—493.

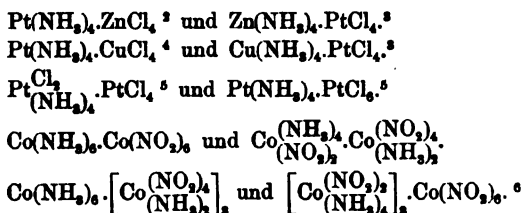
In dem ersten meiner oben citierten Sätze sollten unter den „anorganischen Molekülen“ mit noch nicht sicher nachgewiesener Strukturisomerie verstanden werden: anorganische Nichtelektrolyte einerseits, oder anorganische Ionen andererseits; es sollte also gesagt sein: Strukturisomerie ist bei anorganischen Nichtelektrolyten oder (falls Elektrolyte vorliegen) bei anorganischen Ionen bisher noch nicht sicher nachgewiesen (im Gegensatz zur nachgewiesenen Stereoisomerie). Denn gerade für diese Fälle würden die Verbindungen $N_2O_5H_2$ die einzige Ausnahme bilden, wenn nach THIELE das sog. Nitramid ein Strukturisomeres der untersalpetrigen Säure wäre.

Dagegen ist Strukturisomerie bei gewissen anorganischen Elektrolyten, nämlich bei komplexen Salzen schon längst nachgewiesen; es giebt sogar zahlreiche Salze (außer und vor den von SABANEJEFF dargestellten), in denen Anionen und Kationen derartig verschieden sind, daß sich durch deren Addition die gleiche Atomzahl, also Strukturisomerie bei nicht dissoziierten Elektrolyten ergibt. Ja es ist sogar bereits Strukturisomerie zwischen anorganischen Nichtelektrolyten und anorganischen Elektrolyten bekannt.

Als Beispiel für letzteren Fall sei angeführt:



Als Beispiele für den ersteren Fall, deren Zusammenstellung ich WERNER verdanke, dienen folgende:



Noch weitere zahlreiche Beispiele hat WERNER ebenfalls in dieser Zeitschrift⁷ zusammengestellt.

¹ W. TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 607.

² BUCKTON, *Bull. Soc. Chim.* 5, 213.

³ THOMSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 2, 668.

⁴ MILLON und COMAILLE, *Compt. rend.* 57, 822.

⁵ COSSA, *Gazz. Chim.* 17, 1 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1887, 462 Ref.

⁶ S. M. JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* 5, 175.

⁷ A. WERNER, *Z. anorg. Chem.* 15, 145.

Genau in dieselbe Gruppe von isomeren anorganischen Salzen gehören aber auch die von SABANEJEFF dargestellten Verbindungen, wie z. B.



Das gewiß anzuerkennende Verdienst SABANEJEFF's liegt also nur darin, daß diese Isomerie nunmehr auch bei sehr einfachen „komplexen Salzen“ von ihm nachgewiesen worden ist. Nur ist der Beweis für diese Art von Isomerie nicht erst von ihm, sondern schon lange vorher geliefert worden.

Wie man sieht, kommt in diesen Fällen die Isomerie dadurch zu Stande, daß Coordinationsstellen komplexer Ionen durch verschiedene, an sich bekannte Gruppen von einfacher Struktur, und ohne Änderung dieser Struktur, besetzt, bezw. ausgewechselt werden. Man könnte daher diese bekannten anorganischen Isomeren nach WERNER wohl auch als Coordinationsisomeren bezeichnen — und damit die Bezeichnung „anorganische Strukturisomerie“ für die Isomerie zwischen Nichtelektrolyten einerseits und zwischen Ionen andererseits reservieren, welche nach wie vor noch nicht sicher nachgewiesen ist.

Würzburg, den 18. Oktober 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1898.

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz in Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein grösserer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern in deutscher Sprache einlaufen, wird in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen andern Abhandlungen erhalten die Herren Autoren auf Wunsch Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an Prof. Dr. R. LORENZ, Zürich, Polytechnikum, zu schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besonderen diejenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittelung der Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreissig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Um eine möglichst vollständige und schnelle Berichterstattung zu erreichen, wird um gefl. Einsendung aller Bücher, Sonder-Absätze, Dissertationen, Monographien u. a. w. aus dem Gebiete der anorganischen Chemie gleich nach Erscheinen unter der Adresse

Professor Dr. F. W. Küster, Breslau, Königsplatz 3b.

ersucht.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefasst werden. — Ein Band kostet M. 12.—. Postzeitungsliste 1898 No. 8152.

Anzeigen.

Anzeigen 40 Pf. die durchlaufende Petitzeile Raum. Bei grösseren Anzeigen und Wiederholungen bedeutende Ermässigung. Annahme durch die Verlagsbuchhandlung Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34, sowie bei allen Annoncen-Expeditionen.

Verlag von Quandt & Händel in Leipzig.

Menschutkin, Prof. N., Analytische Chemie.

Deutsche Ausgabe, unter Mitwirkung des Verfassers übersetzt von Dr. O. Bach. 3. umgearbeitete Auflage. gr. 8°. XI, 486 S. Preis 7 M. 50 ⁶¹/₁₀₀, gebunden 9 M.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Zeitschrift für Schulgesundheitspflege

Begründet von Dr. L. Kotelmann.

Redigiert von Prof. Dr. Fr. Erismann in Zürich.

Monatlich ein Heft

von mindestens drei Bogen Groß-Oktav Umfang.

Jedem Jahrgang

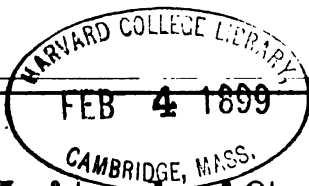
wird ein Sach- und Namen-Register beigegeben.

Preis halbjährlich M. 4.—

→ Postzeitungspreislste 1899 No. 8474. ←

Die Zeitschrift für Schulgesundheitspflege hat sich zur Aufgabe gestellt, das bisher leider vielfach vernachlässigte große, wichtige Gebiet der Hygiene des Kindes im schulpflichtigen Alter und alle hiermit eng verbundenen zahlreichen Aufgaben zu pflegen und zu fördern. Zur würdigen Lösung dieser hohen Aufgabe erfreut sich die Zeitschrift der Mitarbeiterschaft einer großen Reihe von berufenen Vertretern aller der wissenschaftlichen Fächer, welche bei der Schulgesundheitspflege, im weitesten Sinne genommen, in Frage kommen.

- Repetitorium der Chemie** von Prof. Dr. Carl Arnold (Hannover). Achte, verbesserte und ergänzte Auflage. 1898. Gebunden M. 6.—.
- Die Chemie im täglichen Leben.** Gemeinverständliche Vorträge. Von Prof. Dr. Lassar-Cohn (Königsberg). Dritte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 21 Abbildungen. 1898. Gebunden M. 4.—.
- Vollständiger Abriss der anorganischen Chemie.** Von Dr. Vincenz Wächter, kgl. Reallehrer in Nordlingen. 1897. M. 2.—.
- Spezielle Methoden der Analyse.** Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie. Von G. Krüss. Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage. Mit 35 Abbildungen im Text. 1893. M. 8.50.
- Physikalisch-chemische Methoden** von Dr. J. Traube, Privatdocent an der technischen Hochschule zu Berlin. Mit 97 Abbildungen im Text. 1898. M. 5.—.
- Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse** in ihrer Anwendung in der Chemie. Von Professor Dr. G. Krüss (München) und Dr. Hugo Krüss (Hamburg). Mit 84 Abbildungen im Text und 6 Tafeln. 1891. M. 8.—.
- Das mikroskopische Gefüge der Metalle u. Legierungen.** Vergleichende Studien von H. Behrens, Professor an der polytechnischen Schule in Delft. Mit 3 Figuren im Text u. 123 Figuren auf 16 Tafeln. 1894. Gebunden M. 14.—.
- Anleitung zur mikrochemischen Analyse.** Von Prof. Dr. H. Behrens (Delft). Mit einem Vorwort von Professor S. Hoogewerf. Mit 92 Figuren im Text. 1895. M. 6.—, gebunden M. 7.—.
- Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen.** Von Prof. Dr. H. Behrens (Delft). I. Heft. (Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde.) Mit 49 Figuren im Text. 1895. M. 2.—. II. Heft. (Die wichtigsten Faserstoffe.) Mit 18 Figuren im Text und drei Tafeln in Farbendruck. 1896. M. 5.—. III. Heft. (Aromatische Amine.) Mit 77 Figuren im Text. 1896. M. 4.50. IV. Heft. (Karbamide und Karbonsäuren.) Mit 94 Figuren im Text. 1897. M. 4.50.
- Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien** von Prof. Dr. Lassar-Cohn (Königsberg). Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 42 Figuren im Text. 1898. M. 7.50.
- Die Säuren der Rindergalle und der Menschengalle.** Von Prof. Dr. Lassar-Cohn. 1898. M. 2.—.
- Praxis der Harnanalyse.** Anleitung zur chemischen Untersuchung des Harns. Nebst einem Anhang: Analyse des Mageninhalts. Von Prof. Dr. Lassar-Cohn. Zweite Auflage. 1898. M. 1.—.
- Die Praxis des Chemikers** bei Untersuchung von Nahrungsmitteln etc. von Dr. Fritz Elsner. Sechste, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 169 Abbildungen im Text. 1895. M. 12.50, gebunden M. 14.50.
- Handbuch der organischen Chemie.** Von Prof. Dr. F. Bellstein (St. Petersburg). Dritte Auflage. Band I. (Einleitung — Die Fettreihe.) 1898. M. 45.—, geb. M. 49.—. Band II. (Aromatische Reihe. I.) 1896. M. 63.—, geb. M. 68.—. Band III. (Aromatische Reihe.) 1897. M. 28.80, geb. M. 32.80. — Fortsetzung in Lieferungen zum Preise von je M. 1.80. Ausführlicher Prospekt steht zu Diensten.
- Leitfaden für den Unterricht in der Chemie und Mineralogie.** Methodisch bearbeitet von Prof. Dr. Rudolf Arendt. Siebente, verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 115 Holzschnitten und einer Buntdrucktafel. 1898. M. 1.—.
- Grundzüge der Chemie und Mineralogie.** Methodisch bearbeitet von Prof. Dr. Rudolf Arendt. Mit 271 in den Text eingeschalteten Abbildungen und einer Buntdrucktafel. Sechste, verbesserte und vermehrte Auflage. 1897. M. 3.—.
- Bildungselemente u. erziehlicher Wert des Unterrichts in d. Chemie** an niederen und höheren Lehranstalten. Von Prof. Dr. Rudolf Arendt. Zweiter, unveränderter Abdruck. 1896. M. 2.—.
- Technik der Experimentalchemie.** Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente für Lehrer und Studierende sowie zum Selbstunterricht. Von Prof. Dr. Rudolf Arendt. Zweite, umgearbeitete Auflage. Ein Band mit 780 Abbildungen und einer Figurentafel. 1892. M. 20.—, gebunden M. 22.50.
- Elemente der Experimentalchemie.** Geordnet nach den Grundsätzen von Prof. Dr. Rud. Arendt. Herausgegeben von J. F. Herding und O. Hahn. 1896. M. 1.—.
- Chemisches Centralblatt.** Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie. Redaktion: Prof. Dr. Rudolf Arendt. Wird von 1897 ab von der Deutschen chemischen Gesellschaft herausgegeben. Die Preise der früheren Bände habe ich besonders herabgesetzt und liefere z. B. Jahrgang 1894–96 (6 Bände) für M. 80.— statt 180.—, 1889–98 (10 Bände) für M. 80.— statt 300.—, 1889–96 (16 Bände) für M. 120.— statt 480.—, einzelne Bände aus 1889–98 für M. 10.— statt 30.—, aus 1894–96 für M. 15.— statt 30.—.



Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-
Göttingen, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS
ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBEET-Hannover,
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,
A. WERNER-Zürich, CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**

in Zürich

in Breslau.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

gegeben am 17. Januar 1899. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von
edem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Hefes M. 6.—.

An die Leser!

Mit Beginn des 19. Bandes ist Herr Professor Dr. F. W. Küster in die Redaktion der Zeitschrift für anorganische Chemie eingetreten. — Der Referaten-Teil erleidet eine Umgestaltung dahin, dass statt der bisherigen Referate und Übersichten künftig eine umfassende Bibliographie der einschlägigen Litteratur, beginnend mit den Veröffentlichungen des Jahres 1899, gegeben werden soll. Eine besondere Berichterstattung über wichtigere Arbeiten ist dabei vorgesehen.

Die Leitung des so umgestalteten Referaten-Teils hat Herr Prof. Dr. Küster übernommen.

Adressen der Redaktion:

*f. Originalabhandlungen: Prof. Dr. Richard Lorenz in Zürich, Polytechnikum;
für den Referaten-Teil: Prof. Dr. F. W. Küster in Breslau, Königsplatz 3b.*

Inhalt.

	Seite
S. M. Jörgensen, Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. XI.	109
Alfred Werner, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XV.	158
L. M. Dennis und C. G. Hopkins, Die Bestimmung von Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff durch Verbrennung. Mit 2 Figuren im Text	179
Claude F. Walker u. David H. N. Gillespie, Die Anwendung des Jods bei der Analyse der Alkalien und Säuren	194
A. Piccini, Über die Vanadinverbindungen von der Form VX_3	204
Vincent Czepinski, Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle. Mit 7 Figuren im Text	208
Richard Lorenz, Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle.	283
Bücherschau	291

Alphabetisches Inhaltsverzeichnis der Bücherschau.

Classen, Alexander, siehe Roscoe, Henry E.	Parnicke, A., Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik 292.
Dammer, Dr. O., Handbuch der chemischen Technologie. IV. 292.	Priwoznik, E., Über die Reinigung des Rohtellurs 291.
— Handbuch der chemischen Technologie. V. 293.	Roscoe, Henry E. und Classen, Alexander, Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der anorganischen Chemie 291.
Nernst, Prof. Dr. W., Theoretische Chemie 294.	

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- W. Herz, Über den Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats. (22. Dezbr. 1898.)
G. Lunge, Zur Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen. (8. Januar 1899.)
Hermann Metzke, Über einige Arsenate des Eisenoxyds. (8. Januar 1899.)

Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

XI. Mitteilung.

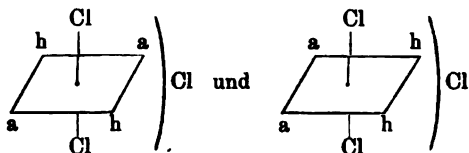
Nachdem WERNER in seiner Abhandlung von den Triammin- und Diamminkobaltsalzen¹ diejenigen Isomerien aufgegeben hat, die darauf beruhen sollten, daß die elektronegativen Ionen in verschiedenen Hauptschnitten seines Oktaëders lägen, und nachdem ich die Annahme aufgegeben habe, daß in meiner viergliederigen Ammoniakgruppe Wasser nicht statt Ammoniak eintreten könne,² wie ich auch vor der Hand keinen zwingenden Grund habe, in dem trivalenten Kobaltsatome verschiedenartige Valenzen anzunehmen,³ hat es keine Schwierigkeit mehr, die zwei Theorien zu vergleichen und sich eine Vorstellung der zwei verschiedenen Auffassungen zu bilden. Obwohl es eine ganz unwesentliche Änderung ist, ist der Vergleich doch erleichtert worden dadurch, daß WERNER sich jetzt, statt eines Oktaëders, mit einem Quadrat und einer darauf senkrechten Axe begnügt. Die 4 Atome oder Atomgruppen (NH_3, OH_2), welche WERNER sich in den 4 Ecken des Quadrates liegend denkt, entsprechen nämlich genau meiner viergliederigen Ammoniakgruppe, in welcher jetzt, nach den bisherigen Erfahrungen, ein oder zwei NH_3 durch OH_2 ersetzt werden können. Diejenigen Atome oder Atomgruppen, welche sich WERNER an den Endpunkten der senkrechten Axe liegend denkt, entsprechen denjenigen, welche ich an das Metallatom gebunden annehme. Die Formeln WERNER's können somit geradeaus in die meinigen umgeschrieben werden und umgekehrt. Um ein paar Beispiele von

¹ *Z. anorg. Chem.* 15, 143.

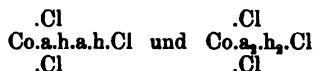
² Ebendasselbst 11, 448 unten und 14, 417—418.

³ Ebendasselbst 14, 410.

WERNER's neuesten Untersuchungen¹ zu nehmen, wird die (übrigens noch unsichere) Isomerie, welche WERNER so formuliert ($a = \text{NH}_3$, $h = \text{OH}_2$):

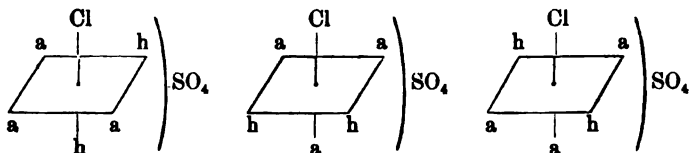


nach meiner Theorie

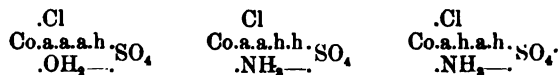


werden.

Ebenfalls können folgende WERNER'sche Formeln:



in meiner Theorie einfach übersetzt werden als:



Nur wenn WERNER ein elektronegatives Radikal in eine der Ecken seines Quadrats (also als Nicht-Ion) einführt, werden solche Verbindungen nicht in meiner Theorie Platz finden können. Solche Fälle sind doch sehr selten, und in keinem derselben kann WERNER seine Formulierung beweisen. Sie sind die folgenden:

1. Die mit den Ammoniakpraseosalzen isomeren Ammoniakvioleosalze. Dafs es nicht auch nur ein einziges Argument für die Annahme von Ammoniakvioleosalzen giebt, habe ich vor kurzem² so ausführlich dargethan, dafs es unnötig scheint, hier darauf zurückzukommen. Alles deutet darauf hin, dafs diese Isomerie nur unter den Äthylendiaminkobaltsalzen und ähnlichen Verbindungen vorkommt. Dafs WERNER jetzt³ die Chloroaquatetramminalze zu den Violeosalzen hinzurechnet, während er sie früher⁴ als zur Praseoreihe

¹ *Z. anorg. Chem.* 15, 149 und 152.

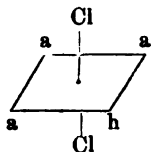
² Ebendasselbst 14, 406 f.

³ Ebendasselbst 15, 148.

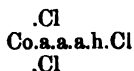
⁴ Ebendasselbst 8, 183.

gehörend betrachtete, macht nicht diese Isomerie wahrscheinlicher. Die einzige Isomerie, welche man wirklich kennt, und auf welcher WERNER's Annahme von Ammoniakvioleosalzen ausschliesslich ruht, ist die zwischen Croceo- und Flavosalzen. Aber erstens sind diese salpetrigsauren Salze, deren Isomerie ganz leicht u. a. durch den Unterschied zwischen Nitriten und Nitroverbindungen verstanden werden kann, dann aber ist der wesentlichste Unterschied der zwei Salzreihen, nämlich ihr Verhalten gegen Säuren, von der Art, daß er ausdrücklich anzeigt, daß die Isomerie in einer Verschiedenheit der Nitrogruppen liegt, während gar nichts darauf hindeutet, daß die Ammoniakgruppen der zwei Reihen auf verschiedene Weise gebunden sein sollten.

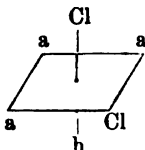
2. Während WERNER's Formel für Dichrochlorid:



ganz der meinigen:



entspricht, nimmt er¹ für eine isomere Verbindung, deren Individualität jedoch noch unsicher ist, die Formel:



an. Sie ist übrigens gar nicht so untersucht, daß sich überhaupt etwas über ihre Konstitution sagen läßt. Man weiß sogar nicht, ob sie vielleicht nur ein elektronegatives Ion enthält. Es wäre wohl

$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Co.a.a.a.Cl} \\ \text{OH}_2\text{Cl} \end{array}$ möglich, daß sie Co.a.a.a.Cl wäre; aber selbst wenn es sich bei

genauerer Untersuchung zeigen sollte, daß in derselben 2 Chloratome an Kobalt gebunden sind, würde die Isomerie auch nach der

$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Co.a.a.h.a.Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$ älteren Theorie sehr wohl erklärbar sein, indem das Salz Co.a.a.h.a.Cl sein konnte.

¹ Z. anorg. Chem. 15, 149.

Es muß wenigstens als bemerkenswert bezeichnet werden, daß bei der energischen Arbeit, welche WERNER und seine Schüler den Metallammoniaksalzen gewidmet haben, nicht auch nur eine einzige Verbindung gefunden worden ist, die zweifellos ein Chloratom oder ein anderes elektronegatives Radikal in der Ecke des Quadrates enthält. Erinnt man sich, wie leicht in der Äthylendiaminkobaltreihe Praseo- in Violeo-, und Violeo- in Praseosalze übergehen, scheint es sehr bedenklich, daß es in der Ammoniakreihe niemals gelungen ist, einen solchen Übergang zu verwirklichen. Mit den Praseosalzen isomere Violeosalte sind in der Ammoniakreihe gänzlich unbekannt.

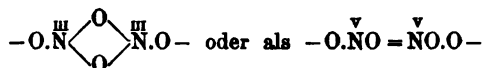
Noch weniger als die unter 1. und 2. erwähnten Verbindungen können folgende, die nach WERNER gar keine Ionen und somit alle ihre elektronegativen Radikale in den Quadrat- oder Oktaëderecken haben, mit dieser Auffassung in dem älteren System Platz finden. Hierher gehören: die Dinitrotriamminkobaltsalze, die Platosammin- und Platosemidiamminsalze, die Platinammin- und Platinsemidiamminsalze.

Was zuerst die Dinitrotriamminkobaltsalze betrifft, muß ich gleich hervorheben, daß nur das salpetrigsaure Salz dieser Reihe, das sogenannte Triamminkobaltnitrit, $(\text{NO}_2)_2 : \text{Co}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{NO}_2$, sowohl nach seinem chemischen, wie nach seinem physikalisch-chemischen Verhalten in Übereinstimmung mit WERNER's Theorie keine Ionen enthält. Ein anderes Salz der Reihe, das Chlorid, $(\text{NO}_2)_2 : \text{Co}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$, welches nach derselben auch keine Ionen haben sollte, zeigt sich, sowohl seinem chemischen Verhalten nach, wie nach WERNER's eigener Regel von der Leitfähigkeit in wässriger Lösung, ein elektronegatives Ion zu enthalten, und die Versuche, welche er¹ gemacht hat, seine Theorie dieser Verbindung gegenüber aufrecht zu halten, sind durch EMIL PETERSEN's Untersuchungen² vollständig gescheitert. Während aber WERNER's Theorie, wie er selbst zugiebt, aufser stande ist, eine Verbindung $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$ mit einem negativen Ion zu erklären, verhält es sich anders mit der älteren Theorie dem Triamminnitrit gegenüber. Letzteres bildet sich aus dem Chlorid durch einfache Doppelersetzung mit Natriumnitrit. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß das hierbei entstehende eigentliche Dinitrotriamminnitrit äußerst labil ist und sogleich in die isomere Nitro-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 21, 228.

² Ebendasselbst 22, 414.

verbindung übergeht, welche keine Ionen enthalten kann. Andere Möglichkeiten sind aber nicht ausgeschlossen. Bekanntlich wirken in vielen salpetrigsauren Doppelsalzen 2NO_2 als divalentes Ganze, in welchem die salpetrige Säure ganz oder fast ganz ihre gewöhnlichen Eigenschaften verloren hat,¹ nämlich als



In Übereinstimmung hiermit könnte das stabile Triamminnitrit leicht als eine Verbindung ohne Ionen erklärt werden. Auch könnten alle 3NO_2 zusammen einen trivalenten Komplex bilden, dessen 2 Valenzen an Kobalt, die dritte an Ammoniak gebunden wäre, wie ich es früher angedeutet habe. Endlich — und diese Möglichkeit hat vielleicht die größte Wahrscheinlichkeit für sich — kann man sich wohl denken, daß ein Ammonium wie $(\text{NO}_2)_3:\text{Co}(\text{NH}_3)_3$ einen so schwachen elektropositiven Charakter hat, daß der elektrische Gegensatz zwischen ihm und einem so schwach elektronegativen Radikal wie NO_2 fast verschwindend wird. In diesem Falle ist es ja selbstverständlich, daß die Verbindung sich als Nichtleiter verhält. Hierfür spricht unstreitig, daß der Ammoniumcharakter des noch ammoniakärmeren Radikals $(\text{NO}_2)_2:\text{Co}(\text{NH}_3)_2$ so abgeschwächt worden ist, daß dieses Radikal sogar ganz wie die schwach elektropositiven Metalle $\overset{\text{III}}{\text{Cr}}$, $\overset{\text{III}}{\text{Co}}$, $\overset{\text{III}}{\text{Ir}}$, $\overset{\text{III}}{\text{Rh}}$ gepaarte Säuren bildet, z. B. $(\text{NO}_2)_2:\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}$ und $(\text{NO}_2)_2:\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}$.

Ganz analog ist das Verhältnis sicherlich bei den obengenannten Platinverbindungen. Daß dieselben nicht Ionen enthalten, ist ihrem ganzen chemischen Verhalten nach wenig wahrscheinlich, aber es ist natürlich genug, daß solche Ammoniumradikale, die auf jedes Atom Platin nur 2NH_3 enthalten, einen sehr wenig ausgeprägten elektropositiven Charakter haben, und daß ihre Lösungen eine geringe Leitfähigkeit zeigen, kann daher, wie schon KLASON² hervorgehoben hat,

¹ Siehe besonders: LANG: „Om några nya Platinaoxydulföreningar“, Upsala 1861 (*Journ. pr. Chem.* 83, 415). — L. F. NILSON (N. Acta Universitat. Upsala 1877). — ROSENHEIM und KOPPEL (*Z. anorg. Chem.* 17, 61).

² *Öfvers. af Sv. Vet. Akad. Förh.* 1895 (Nr. 5), 296 f.; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1487. KLASON's Hauptargument gegen die von mir verteidigte Theorie der Platinbasen, nämlich, daß nach ihr nur ein Platintriammoniakchlorür, $\text{Pt}^{\text{a.a.}}_{\text{a.}}\text{Cl}$, und nur ein Platinmonoammoniakchlorür, $\text{Pt}^{\text{a.}}_{\text{Cl}}$, möglich ist, während nach seinen

nicht Wunder nehmen. Sehen wir doch aus COSSA's Salze, daß die noch ammoniakärmeren Atomgruppe $\text{Cl.Pt.NH}_3.\text{Cl}$ sogar, ganz analog mit Quecksilberchlorid, entschieden geneigt ist, mit Chloralkalimetallen beständige Doppelsalze zu bilden, während die Gruppe Cl.Pt.NH_3 fast vollständig seinen Ammoniumcharakter eingebüßt hat. Sehr eingehend und überzeugend hat KURNAKOW diese Betrachtungsweise entwickelt in seiner interessanten Abhandlung über die komplexen Metallbasen¹ und besonders auch nachgewiesen, dass der elektropositive Charakter des Ammoniumradikals nicht nur abgeschwächt wird durch Verminderung der Zahl der Ammoniakgruppen, sondern auch durch Anwendung weniger positiver Ammoniak mit Beibehaltung der Zahl derselben. Betreffend die Leitfähigkeit jener Platinammoniaksalze verweise ich übrigens auf die unten (S. 26) angeführten neuen Beobachtungen und Bemerkungen von EMIL PETERSEN.

Eine Reihe merkwürdiger Ammoniakverbindungen von thiokohlensauren Salzen, welche K. A. HOFMANN, teilweise in Verbindung mit WIESE, beschrieben hat,² scheint einen nicht geringen Eindruck zu Gunsten für WERNER's Theorie gemacht zu haben.³ HOFMANN hat, wie

Untersuchungen „thatsächlich zwei Platintriammiakchlorüre existieren und auch in den Monoammoniaken das Ammoniak zwei verschiedene Stellungen einnehmen kann“, gilt nicht mehr. Betreffend das Platintriammiakchlorür hatte KLASON nicht bemerkt, daß ich schon im Jahre 1894 (*Z. anorg. Chem.* 7, 316, Note) aussprach, CLEVE's Platomonodiamminchlorid sei möglicherweise Cl.Pt.a.a.a.Cl ; es blieb somit das wahre Platomonodiamminchlorid noch zu entdecken. Seine Angabe von einem zweiten Platomonodiamminchlorid hat KLASON selbst im vorigen Jahre zurückgenommen (*Z. anorg. Chem.* 14, 372, Note). Sonst sprechen ja seine Versuche und Betrachtungen mehr zu Gunsten für meine als für WERNER's Theorie. Aber darauf hoffe ich bei einer späteren Gelegenheit zurückzukommen.

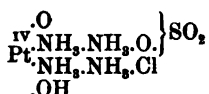
¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 51, 234 und 52, 177.

² *Z. anorg. Chem.* 11, 379 und 14, 263.

³ Siehe z. B. REITZENSTEIN: *Ammoniak-, Pyridin-Salze und Hydrate bivalenten Metalle* (Würzburg 1898), S. 38. Ein paar Mißverständnisse in dieser Schrift erlaube ich mir gelegentlich zu berichtigen. Wenn ich (*Z. anorg. Chem.* 7, 320) gesagt habe, daß WERNER's Schlußfolgerung, daß durch Übergang von Luteo- in Chloropurpureochlorid u. s. w. Ammoniak durch Chlor u. s. w. substituiert wird, eine Subreption ist, so ist das nicht, wie REITZENSTEIN (in seiner Schrift S. 39) meint, „ein sehr hartes Wort“. Denn Subreption ist bekanntlich in der Logik eine bestimmte Art vom Fehlschluß und hat hier gar keine verletzende Bedeutung. Daß nämlich dieser Fehlschluß WERNER bewußt sein sollte, habe ich so wenig gemeint, da ich ausdrücklich hinzugefügt habe, daß er ihn nicht bemerkt hat. Auch eine andere Bemerkung, welche ich in derselben Abhandlung (S. 317) gemacht habe, daß WERNER's

es auch mir dünkt, in überzeugender Weise dargethan, daß diese Verbindungen keine Ionen haben, und dieser Umstand hat ihn bewogen, sich der WERNER'schen Auffassung anzuschließen. Metallammoniak-salze ohne Ionen sind aber durchaus nicht für die ältere Theorie unerklärbar. Im Gegenteil lassen sich die HOFMANN'schen Verbindungen durch dieselbe ganz leicht deuten, während sie für die WERNER'sche zu sehr bedenklichen Schlusfolgerungen führen. Was nämlich HOFMANN bewiesen hat, ist eben, daß seine Verbindungen keine Ionen haben, keineswegs aber, daß sie nicht Ammoniak zwischen dem Metall und dem elektronegativen Radikal „eingelagert“ halten. Diese Dinge sind nicht identisch. Ich will nun versuchen zu zeigen, wie sich solche Verbindungen im Lichte der älteren Theorie erklären lassen, und welche Schlusfolgerungen sie für die WERNER'sche Theorie mitführen.

Es scheint etwas recht Gewöhnliches zu sein, daß ein divalenter Säurerest, z. B. SO_4 , C_2O_4 , SO_3 , der gleichzeitig an Ammoniak und an Metall gebunden ist, dadurch vollständig seinen Charakter als Ion verliert. Schon vor dreißig Jahren hat CLEVE¹ Sulfatohydroxylo-platindiamminsalze dargestellt, deren rationelle Formeln BLOMSTRAND² entwickelt hat, und in welchen das Radikal SO_4 , obwohl an Ammoniak, aber gleichzeitig an Platin gebunden, sich nicht durch Barytsalze nachweisen läßt. In der Verbindung



ist das Chloratom entschieden Ion, das SO_4 entschieden Nicht-Ion. Später habe ich nachgewiesen, daß sich ähnliche Verhältnisse unter

Theorie „von mehreren Seiten mit großem Beifall empfangen worden ist, — allerdings kaum von derjenigen Seite, welche sich eingehender mit den Metallammoniak-salzen beschäftigt haben“ (durch einen Druckfehler steht „hat“, aber in dem Manuskript steht „haben“), ist mißverstanden worden, nicht nur von REITZENSTEIN (a. a. O. S. 45), sondern, was ich besonders bedauere, auch von WERNER (Z. anorg. Chem. 8, 153). Was ich sagen wollte, war einfach, daß keiner von denjenigen, welche sich mit den Metallammoniak-salzen eingehender experimentell beschäftigt hatten (damals waren es hauptsächlich GENTH, GIBBS, CLEVE, FR. ROSE, COSSA, VORTMANN, BLOMSTRAND und ich selbst), sich zu Gunsten für WERNER's Theorie ausgesprochen hatten.

¹ Sv. Vet. Akad. Handl. 7 (Nr. 6), 10.

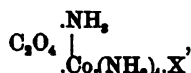
² Chemie der Jetztzeit, S. 407.

den Kobaltammoniaksalzen vorfinden. Im Jahre 1885 fand ich¹ eine Reihe Sulfatopentamminkobaltsalze von der allgemeinen Formel:



wo X Ion, SO₄ Nicht-Ion ist. Die Auflösung der Bromide wird durch Chlorbaryum nicht gefällt.

Vor wenigen Jahren habe ich² nachgewiesen, daß es eine ganz analoge Reihe Oxalopentamminkobaltsalze giebt:



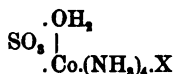
worin die Oxalsäure sich nicht durch Kalksalze nachweisen läßt. Ganz ähnliche Verbindungen. in welchen der Schwefligsäurerest, SO₂, als Nicht-Ion auftritt, nämlich:



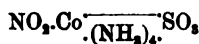
haben WERNER und GRÜGER³ vor kurzem dargestellt. Sehr interessant ist es, daß diese Salze genau wie meine Oxalopentamminkobaltsalze eine merkwürdige Neigung zeigen, saure Salze mit einbasischen Säuren zu bilden, z. B.



HOFMANN⁴ selbst hat entsprechende Aquoverbindungen, z. B.



dargestellt, ja aus diesen sogar ein salpetrigsaures Salz erhalten, wo weder NO₂ noch SO₂ Ionen sind, und das daher aller Wahrscheinlichkeit nach als:



aufzufassen ist.

Da somit die mit dem divalenten Säurerest verbundene Ammoniakette sowohl ein-, zwei- wie viergliedrig sein kann, muß

¹ Journ. pr. Chem. [2] 31, 262.

² Z. anorg. Chem. 11, 418.

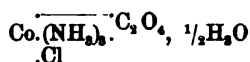
³ Ebendasselbst 16, 398.

⁴ Ebendasselbst 16, 377.

sie auch dreigliedrig sein können, und HOFMANN's Verbindung $\text{CoC}_2\text{S}_7(\text{NH}_3)_6$ wird dann ganz in Analogie mit den obengenannten Salzen strukturechemisch als:



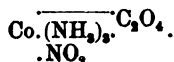
zu formulieren sein. Eine solche Verbindung soll auch nicht nach der älteren Theorie Ionen enthalten. Sie erinnert in mehreren Beziehungen an das indigblaue Oxalochlorid, welches ich¹ bei der Behandlung von Dichromkobaltchlorid mit Oxalsäure erhielt, und welches aller Wahrscheinlichkeit nach



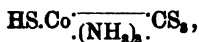
ist, sowie an das aus diesem, durch ein entsprechendes Aquosalz,



von WERNER und BASELLI² erhaltene Nitrooxalat:



Es ist selbstverständlich, daß es immer schwierig sein wird, die Konstitution solcher Verbindungen aufzuklären, indem alle die Mittel, die sonst zu diesem Zwecke dienen, eben hier versagen. Die Analogie mit den obengenannten Verbindungen, welche sowohl Ionen als Nicht-Ionen enthalten, spricht doch sehr für die angeführte Auffassung. Besonders verdient es hervorgehoben zu werden, daß es HOFMANN auch gelungen ist, eine Verbindung darzustellen, welche den obenerwähnten sauren Salzen entspricht, nämlich:

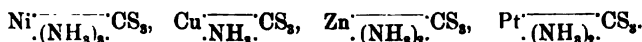


und welche auch keine Ionen enthält, indem HS an das Metall, CS_3 zugleich an Metall und Ammoniak gebunden ist. Auch die Zusammensetzung der übrigen von HOFMANN dargestellten Verbindungen, worin die Valenz des Metalls eine andere ist, stimmt

¹ Z. anorg. Chem. 11, 384.

² Ebendaselbst 15, 164.

vollständig mit der Auffassung, welche ich hier entwickelt habe. So von divalenten Metallen:

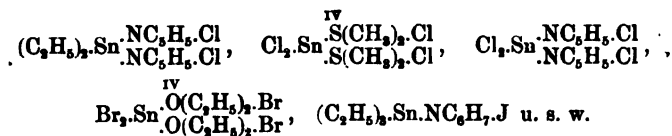


Aus HOFMANN's interessanten Untersuchungen können somit vermeintlich keine Argumente gegen die ältere Theorie hergeleitet werden. Im Gegenteil lassen sich alle seine sicheren und genau untersuchten Verbindungen in voller Übereinstimmung mit derselben erklären. Dasselbe gilt, wie oben hinlänglich angedeutet ist, von den von WERNER und GRÜGER und gleichzeitig von HOFMANN und REINSCH untersuchten, schwefelige Säure enthaltenden Kobaltammoniaksalzen.

Dagegen ist es mir nicht klar, wie diese Verbindungen nach WERNER's System erklärt werden können. Entweder muß man annehmen, daß die Säurereste CO_3 , C_2O_4 , SO_4 , SO_3 , CS_3 zwei Koordinationsstellen besetzen, z. B. in den Karbonato-, Oxalo-, Sulfatotetramminkobaltsalzen, und hierfür spricht, daß $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$ und SO_3H in den sauren Pentamminsalzen eine Koordinationsstelle einnehmen; aber unter dieser Voraussetzung sind die Sulfato-, Sulfito-, Oxalopentamminsalze und ebenfalls $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{CS}_3)$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{CS}_3)$ unverständlich, denn Co^{III} hat ja dann die Koordinationszahl 7, Ni^{II} die Koordinationszahl 5 und Cu^{II} die Koordinationszahl 3, was ja gar nicht mit den übrigen Ammoniakverbindungen dieser Metalle stimmt. Oder man muß annehmen, daß jene Säurereste nur eine Koordinationsstelle einnehmen, aber dann werden die Karbonato-, Oxalo-, Sulfatotetramminsalze und ebenfalls $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)$, die Dinitrodiamminkobaltoxalate, $\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{M}$ und ferner $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{S}(\text{CS}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{CS}_3)$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CS}_3)$ unverständlich, indem die Koordinationszahlen dann für Co 5, für Zn 3, für Pt 3 werden, was ja ebenfalls gegen alle Erfahrungen spricht. Oder endlich man muß annehmen, daß die genannten Säurereste bald zwei, bald eine Koordinationsstelle einnehmen, je nachdem es mit WERNER's Theorie stimmt oder nicht.

Ebensowenig wie in HOFMANN's obenerwähnter Abhandlung findet sich in WERNER und PFEIFFER's¹ schönen Untersuchungen über das Verhalten der Zinnalkylhalogene gegen Ammoniak und Amine etwas, das die ältere Theorie entkräften könnte. Verbindungen wie:

¹ Z. anorg. Chem. 17, 82.



werden von der älteren Theorie ganz in Analogie mit den Metallammoniaksalzen erklärt. Doch spricht es zu Gunsten für die ältere Theorie, während es in demselben Maße bedenklich für die WERNER's scheint, daß es ihm weder gelungen ist, die zwei Isomeren $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}\cdot\text{X}_2$, welche seine Theorie verlangt, aufzufinden, noch von Zinntetraäthyl, Zinntetraphenyl, Bleitetraphenyl ähnliche Additionsprodukte wie die obigen darzustellen. Das letzte scheint nämlich anzudeuten, daß in der That ein elektronegatives Radikal hier von nöten ist, um die Einlagerung von $\overset{\text{V}}{\text{NH}_3}$, $\overset{\text{VI}}{\text{O(C}_2\text{H}_5\text{)}_2}$, $\overset{\text{IV}}{\text{OH}_2}$ u. s. w., welche die ältere Theorie annimmt, zu veranlassen. Indessen muß man zugeben, daß sich schwierig Argumente für die eine oder die andere Theorie aus Verbindungen herleiten lassen, von denen fast nichts anderes bekannt ist als ihre empirischen Molekularformeln und ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften, während chemische Umsetzungen, aus welchen man auf ihre Konstitution schließen konnte, gänzlich fehlen. Eben darum bedeuten auch die Auseinandersetzungen, durch welche WERNER aus der Existenz verschiedener, größtenteils sehr wenig untersuchter, teilweise sogar zweifelhafter Verbindungen von Borfluorid, Borchlorid, Boräthyl und Bormethyl schließen will, daß „das nach der Valenzzahl in den Verbindungen BR_3 gesättigte Boratom noch weitere Atomgruppen binden kann, also mehr, als diese Zahl voraussehen läßt“, für die hier zu erörternde Frage so außerordentlich wenig und um so weniger, als alle die unter dem gemeinsamen Namen „Additionsprodukte“ zusammengestellten Verbindungen ganz sicher nicht von einem und demselben Gesichtspunkte gedeutet werden können. Außerdem hat es sich ja durch MELIKOFF's und PISSAJEWSKI's schöner Arbeit über die überborsauren Salze¹ gezeigt, daß das Boratom wahrscheinlich mit einer höheren Valenz als 3 auftreten kann. Um doch nicht die von WERNER so stark in den Vordergrund gezogene Verbindung von Bormethyl mit Ammoniak ganz unerwähnt zu lassen, will ich nur bemerken, daß FRANKLAND² ja

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 81, 678 und 983.

² Journ. chem. Soc. (1862) 15, 383.

durch begrenzte Einwirkung (sonst tritt Entzündung ein) von Sauerstoff auf Boräthyl äthylborsaures Äthyl erhielt:¹ $\text{BE}_3 + \text{O}_2 = \text{B} \begin{smallmatrix} \text{E.} \\ \text{(OE.)}_2 \end{smallmatrix}$. Hier wird also der aufgenommene Sauerstoff eingelagert, und in Analogie damit würde wohl auch das von Boräthyl oder Bormethyl unter starker Wärmeentwicklung aufgenommene Ammoniak als eingelagert zu betrachten sein: $\text{BM}_3 + \text{NH}_3 = \text{M}_2\text{B.NH}_3.\text{M}$. Da Bormethyl und Boräthyl sehr beständige Verbindungen sind, während BM_3H und BE_3H jedenfalls nicht bekannt, vielleicht gar nicht existenzfähig sind, kann es nicht Wunder nehmen, daß sich aus den Ammoniakverbindungen durch Säuren oder Alkalien Boräthyl und Bormethyl zurückbilden. Andererseits ist die Dampfdichte des Bormethylammoniaks abnorm. Wie $\text{H.NH}_3.\text{Cl}$ sich bei höherer Temperatur in $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ zersetzt, so zersetzt sich auch das Bormethyl-Ammoniak in Bormethyl und Ammoniak. Hiernach wäre es vielleicht natürlicher anzunehmen, daß Bor in der Verbindung pentavalent und die Verbindung selbst $\text{H.BM}_3.\text{NH}_3$ wäre, welche sich analog mit dem Salmiak in BM_3 und H.NH_3 zersetzte. Auch Borwasserstoff vereinigt sich übrigens mit Ammoniak.² Das würde vielleicht eher für die letzte Auffassung sprechen. Ebenfalls fand FRANKLAND, daß Bormethyl, in wässriges Kaliumkarbonat geleitet, saures Kaliumkarbonat und die Verbindung von Bormethyl mit Kalihydrat bildet. Bormethyl hat hiernach den Charakter eines Säureanhydrids, vereinigt sich ja auch direkt mit Kalihydrat zu $\text{H.BM}_3.\text{OK}$, und wie $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 = \text{H.CO}_2.\text{NH}_3$, würde $\text{BM}_3 + \text{NH}_3 = \text{H.BM}_3.\text{NH}_3$ geben. Bei solchen Verbindungen, deren eigentlichem chemischer Charakter schwer zu entziffern ist, ist manches denkbar, äußerst wenig sicher. Das scheint aber sicher, daß die Existenz des Bormethyl-Ammoniaks weder für noch gegen die ältere Theorie der Metallammoniaksalze spricht.

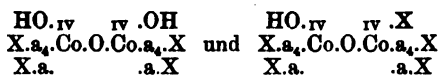
Auch die interessanten Untersuchungen, welche WERNER und seine Schüler in den letzten Jahren über komplexe Kobaltammoniaksalze veröffentlicht haben, enthalten nichts, was die ältere Theorie entkräften könnte.

Betreffend die Oxy- und die Anhydrooxykobaltamminsalze hatte ich³ „vor der Hand“ diese Verbindungen als:

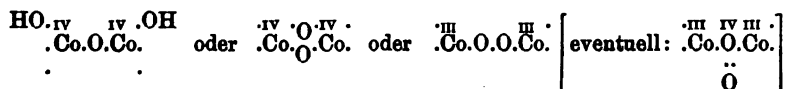
¹ E = Äthyl, M = Methyl.

² JONES und TAYLOR, *Journ. chem. Soc.* (1881) 39, 218.

³ *Z. anorg. Chem.* 14, 411.



aufgefaßt, indem ich die Formeln von VORTMANN,¹ dem wir erst die genauere Kenntnis dieser Salzreihen verdanken, nur inwsoeit änderte, daß ich die ältere, jetzt kaum mehr haltbare Vorstellung von mit einander direkt verbundenen Kobaltatomen aufgab und eine Verkettung derselben durch Sauerstoff einführte. Durch ihre Untersuchung dieser Salze sind nun WERNER und MYLIUS² hauptsächlich zu derselben Auffassung gekommen wie ich, nämlich 1. daß die Kobaltatome durch Sauerstoff verkettet sind; 2. daß die Verbindungen als „Additionsprodukte von Sauerstoff an Pentamminsalze“ sind; 3. daß in den Anhydrooxysalzen die mit dem Kobalt verbundenen Atome und Atomgruppen an das eine Kobaltatom wie in den Oxy-salzen, an das andere wie in den Pentamminpurpureosalzen gebunden sind. Den letzten Punkt haben sie experimentell und, wie mir dünkt, auf überzeugende Weise bewiesen. Ob man nun für die Oxy-salze annehmen will, daß beide Kobaltatome tetravalent, durch ein Sauerstoffatom verbunden, und je ein Hydroxyl halten, wie ich es gethan habe, oder mit BLOMSTRAND,³ daß beide Kobaltatome tetravalent und durch zwei einzelne Sauerstoffatome verkettet sind, oder mit WERNER, daß beide Kobaltatome trivalent und durch zwei mit einander verbundene Sauerstoffatome verkettet sind, also:



scheint ziemlich gleichgültig. Die disponible Sauerstoffmenge (d. h. Sauerstoff mehr als in CoO) ist in allen drei Fällen die, welche FREMY und VORTMANN gefunden haben, nämlich 1 Atom O auf 1 Atom Co. Der Unterschied besteht nur in 1 Mol. Wasser, welches sich jedoch nach VORTMANN's Analysen (WERNER und MYLIUS haben keine Oxy-salze analysirt)⁴ in allen diesen Salzen vorfindet. Für die

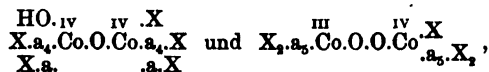
¹ *Sitzungsber. K. K. Akad. Wien (Math.-naturw. Kl.)* (1885) 91, 1142.

² *Z. anorg. Chem.* 16, 248.

³ *Chemie der Jetztzeit* (1869) S. 291.

⁴ Von Anhydroxysalzen analysierten sie das Chlorid und das Nitrat. In dem ersteren fanden sie wie VORTMANN 1 Mol. H₂O. Dagegen halten sie das Nitrat, welches nach VORTMANN ebenfalls 1 Mol. H₂O enthält, nach einer Kobalt- und einer Stickstoffbestimmung für wasserfrei. Ich glaube nicht, daß das sicher entschieden werden kann bei Anwendung so minimaler Substanzmengen

Anhydrooxysalze gilt fast dasselbe. Auch hier ist nach meinen und WERNER's Formeln (BLOMSTRAND kannte, da er sein Buch schrieb, diese Salzreihe nicht), nämlich:



die disponible Sauerstoffmenge, obwohl theoretisch nicht die gleiche, doch sehr annähernd die von VORTMANN gefundene, und der analytische Unterschied (1 Atom Wasserstoff auf 30) fällt ganz innerhalb der Versuchsfehler. Da aber nach VORTMANN die Anhydrooxysalze (was ihr Name auch andeuten soll) aus den Oxysalzen durch Einwirkung von Säuren unter Bildung von Wasser entstehen, glaube ich doch, daß meine Formeln die wahrscheinlichsten sind. Denn mit WERNER's Formeln ist dieser Übergang unverständlich, und daß dabei das eine Kobaltatom 4-wertig wird, ebenfalls. Vierwertig muß es aber werden, sonst kann die Atomgruppe $\text{Co} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Co}$ nach WERNER's eigener Regel¹ nicht 5-wertig werden, und vieles spricht auch dafür, daß das eine X an Kobalt gebunden ist.

Für die ältere Theorie der Metallammoniaksalze sind formell sowohl WERNER's wie meine Formeln acceptierbar, für WERNER's Theorie eigentlich keine von beiden. Denn nach meinen Formeln haben beide Kobaltatome in beiden Salzreihen die Koordinationszahl 7, nach WERNER's gilt dasselbe doch dem einen Kobaltatom in den Anhydrooxysalzen.

Sehr großes Interesse bieten die Untersuchungen dar, welche WERNER in Verbindung mit BEDDOW, BASELLI und STEINITZER² über die Bestandteile von VORTMANN's Fuscosulfat ausgeführt haben. Es handelt sich hier um komplexe Kobaltammoniaksalze von ganz neuer Art, und die Ausdauer und das Geschick, mit welchem sie diese äußerst schwierig zugänglichen Verbindungen dargestellt und ihren Zusammenhang aufgeklärt haben, ist wirklich bewundernswert. Doch

(0.067 und 0.094 g), wie sie gebraucht haben. Doch haben WERNER und MYLIUS sicher recht. Ich habe vor vielen Jahren das neben Vitriolöl getrocknete Salz (welches dabei nur sehr wenig verliert) analysiert und dasselbe Resultat erhalten:

0.4676 g ergaben 0.2300 g $\text{CoSO}_4 = 49.20\%$ (Rechn. für wasserfreies 49.13; für Salz mit 1 Mol. Wasser 47.77).

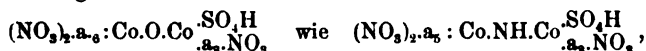
0.5039 g, mit Baryhydrat zersetzt u. s. w., lieferten 0.4679 g $\text{BaSO}_4 = 49.42\%$ NO_3 (Rechn. für wasserfreies Salz 49.13; für Salz mit 1 H_2O 47.77).

¹ Z. anorg. Chem. 3, 323.

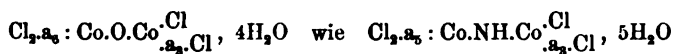
² Z. anorg. Chem. 16, 109.

kann man bedauern, daß die Analysen mit so minimalen Substanzmengen ausgeführt sind. Niemals wird 0.2, gewöhnlich weniger als 0.1, nicht selten weniger als 0.05, ja als 0.04 g verwendet, wodurch ja höchstens die Richtigkeit der ganzen Prozentzahlen verbürgt wird und jeder systematische Fehler der Methode, jeder Versuchsfehler, jede Verunreinigung der Substanz oder der Reagentien einen ungebührlichen Einfluß erhält. Glücklicherweise kann doch über die relative Zahl der verschiedenen Atome gewöhnlich kein Zweifel obwalten, nur über die Gegenwart oder die Abwesenheit von 1 Mol. Wasser ist man bisweilen unsicher. So wird in dem sauren Hydrosulfato-Imido-Oktamminsulfat 1 Mol. H_2O angenommen, aber die Bestimmungen von Co, N und H passen besser auf $2H_2O$, die Bestimmung von SO_4 ebenso gut auf wasserfreies Salz. Für das Chloridnitrat derselben Reihe wird gefunden, daß das neben Schwefelsäure getrocknete Salz bei 80° und 100° 2 und 2.7 % verliert. Trotzdem wird die Zusammensetzung auf das neben Schwefelsäure getrocknete Salz bezogen und das Salz als wasserfrei betrachtet. Für das nur einmal in reinem Zustande analysierte Nitrat derselben Reihe stimmt der gefundene Wasserstoff besser auf ein Salz mit 1 H_2O als auf ein wasserfreies. Umgekehrt ist die für SO_4 gefundene Prozentzahl 1.2 höher als für ein wasserfreies Salz. Obwohl nun die für Co und N gefundene Zahlen sehr gut auf ein wasserfreies Salz passen, kann es doch, bei den zu den Analysen angewandten geringen Substanzmengen, erlaubt sein, einen Zweifel zu hegen, ob das Salz doch nicht 1 Mol. H_2O enthalten sollte, was nämlich nur 2.8 %, auf fünf Bestandteile verteilt, beträgt. Jedenfalls scheint es sehr gewagt, mit WERNER daraus, daß dieses Salz wasserfrei ist, zu schließen, daß die zwei Kobaltatome nicht durch Sauerstoff verkettet sein können, sondern durch Imid verbunden sein müssen, und zwar sowohl in der betreffenden Salzreihe wie in den Imidooktamminalszen.

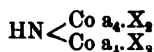
Hätten wir nicht bessere Gründe, so könnte das Hydrosulfatonitrat ebensogut:



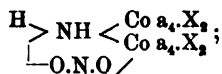
und das Imidooktamminkobaltchlorid ebensogut:



sein, wo (wie in den unten gegebenen Formeln) die Verteilung der Ammoniake doch arbiträr ist.



ist mir durchaus unverständlich. Ich vermute, daß die Formel so gedeutet werden soll:

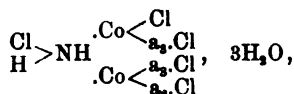


aber dann werden die Salze abgeleitet von einer unbekannten zwei-basischen Stickstoffsäure, HO.N.OH , mit zweiwertigem Stickstoff und haben mit den zahlreichen unter den Kobaltammoniaksalzen sonst bekannten Nitro- und Nitritverbindungen nichts Gemeinsames. Es wäre zu wünschen, daß WERNER sich hier ausführlicher ausgesprochen hätte. Denn auch die Analogie mit den Diamminkobalt-nitriten (selbst nach seiner Auffassungsweise) vermag ich nicht zu sehen.

Ich glaube, man muß zugeben, daß die ältere Theorie die Verhältnisse sowohl einfacher wie natürlicher erklärt, um so mehr als dadurch die Hydrosulfato- und Hydronitro-Imidooktamminsalze ganz analog mit den übrigen Imidooktamminsalzen werden, was ich nun versuchen will zu zeigen.

Beim Behandeln des Chloridnitrats der Hydrosulfato-Imido-oktamminreihe mit Salzsäure in der Wärme und Fällern mit Wein-geist wurde ein Produkt erhalten, das, mit Weingeist säurefrei ge-waschen, nach Auflösen in Wasser und Fällern mit Salzsäure kleine, glänzende, blutrote Prismen lieferte. Sicherlich wurden auch diese mit Weingeist säurefrei gewaschen, obwohl es nicht ausdrück-lich erwähnt wird. Dieses Salz sollte Imidooktamminchlorid, $\text{NH}:\text{Co}_3\text{Cl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ sein, und die Bestimmungen von Co, N und H passen auch ganz gut, doch ist die Wasserstoffbestimmung (durch Elementaranalyse) zu niedrig ausgefallen. Dagegen ist die Chlor-menge 6.3% zu hoch gefunden. „Da der zu hohe Chlorgehalt eine mechanische Verunreinigung des Chlorids vermuten liefs“, wurde aus Wasser umkrystallisiert und nun ein ähnliches Salz erhalten, dessen Analyse mit der obigen Formel des Chlorids stimmt. Nun ist die einzige Verbindung, welche nur die Chlorbestimmung, nicht aber die übrigen beeinflussen konnte, trockene Salzsäure, und eine Verunreinigung des Salzes mit 6 bis 7% davon geradezu undenk-bar. Das Ganze scheint mir deshalb in hohem Grade darauf zu

deuten, daß die ursprünglichen Krystalle ein saures Salz waren von der Formel:



folglich mit den Hydrosulfato- und Hydronitro-Imidooktamminsalzen ganz analog. Denn hierfür berechnen sich:

Gefunden:			
2Co	118	23.5	23.2
9N	126	25.2	25.4
5Cl	177.5	35.4	34.3
32H	32	6.4	6.8
3O	48	9.5	—
		501.5	100.0

Das Salz würde dann bei Umkrystallisation aus reinem Wasser 1 Mol. HCl verlieren und in das gewöhnliche Imidooktamminchlorid übergehen. Daß das eine Chloratom in dem letzteren Salz an Kobalt gebunden ist, wird dadurch wahrscheinlich, daß das Nitrat erst beim Behandeln des Chlorids mit heißer Silbernitratlösung chlorfrei erhalten werden kann. Ob auch andere Salze mit 5 Äquivalenten elektronegativem Radikal dargestellt werden können, muß dahinstehen. Die sonst untersuchten wurden erst nach Umkrystallisation aus oder Waschen mit Wasser analysiert. Es scheint daher möglich, daß auch sie aus hinlänglich sauren Lösungen saure Salze liefern können. Dafür spricht jedenfalls, daß man, wie WERNER¹ mitteilt, diese Salzreihe durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure in die Hydrosulfatoreihe überführen kann.

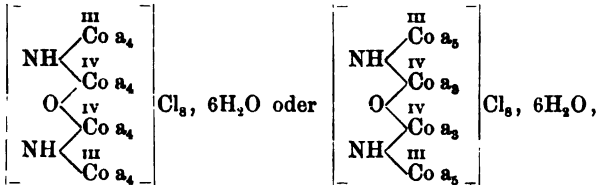
Die bisher erwähnten drei Salzreihen werden sämtlich direkt oder indirekt aus dem sogenannten Oxo-Diimidooktamminsalzen dargestellt. Durch Reduktion mit schwefeliger Säure geht das Oxo-Diimidonitrat in Hydrosulfatoimidonitrat über, welches wieder bei Erwärmen mit Salzsäure das Imidooktamminchlorid liefert. Ebenfalls gehen die Oxo-Diimidosalze bei gleichzeitiger Reduktion und Nitrierung mit salpetriger Säure in die Hydro-Nitro-Imidooktamminsalze über, welche auch aus den Imidooktamminsalzen mit salpetriger Säure erhalten werden können. Daraus folgert WERNER: 1. daß die Oxo-Diimidosalze ihre Ammoniake auf dieselbe Weise gebunden halten wie die Hydrosulfato-, Hydronitro- und Imidooktamminsalze;

¹ Z. anorg. Chem. 16. 115.

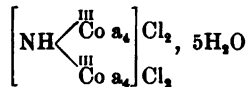
2. daß in den Oxo-Diimidosalzen wenigstens das eine Kobaltatom vierwertig ist; und 3. daß, da die Oxo-Diimidosalze auf 2 At. Co nur 4 Äquivalente elektronegatives Radikal enthalten, die eine Valenz des tetravalenten Kobaltatoms an Sauerstoff gebunden sein muss:



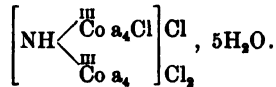
Hiergegen soll vorläufig nichts eingewendet werden. Alles zusammengekommen betrachtet WERNER für das Oxo-Diimido- und Imidooktamminchlorid folgende Formeln als die wahrscheinlichsten:



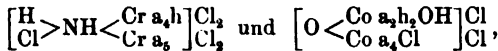
und



oder nach dem oben Angeführten wohl besser:



Es fällt hier sogleich auf, daß in den ersten Formeln 2 und in der letzten das eine Kobaltatom mit der Koordinationszahl 5 auftritt. Darauf kann aber kein Gewicht gelegt werden, weil alle diese Salze wasserhaltig sind und es wohl möglich ist, daß bezw. 2 oder 1 Mol. Wasser anders als die übrigen gebunden sind. Aber vergleicht man obige Formeln mit denen des hiernach analogen Rhodochromchlorids¹ und Rhodosokobaltchlorids,² nämlich (nach WERNER's Theorie geschrieben):

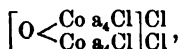


so muß es ganz sonderbar scheinen, daß keine seiner neuen Verbindungen beim Erhitzen mit Salzsäure Chloropentamminchlorid oder

¹ Journ. pr. Chem. [2] 25, 330.

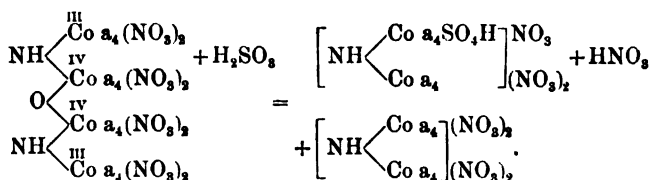
² Z. anorg. Chem. 16, 188.

Chloroaquotetramminchlorid liefert. Denn Rhodochromchlorid geht dadurch glatt in 2 Mol. Chloropentamminchlorid, und die Hälfte des Rhodosokobaltchlorids, welche analog mit Imidooktamminchlorid gebaut ist, geht eben so glatt in Chloroaquotetramminchlorid über. Ja sogar die beim Behandeln von Oxo-Diimidooktamminchlorid mit kohlensaurem Ammon entstehende Verbindung

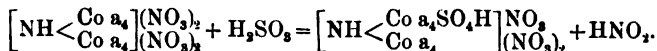


welche genau wie die eine Hälfte des Rhodosokobaltchlorids gebaut ist, kann mit Salzsäure erhitzt werden ohne Chloro-Aquotetramminchlorid abzuscheiden. Das ist nach WERNER's Theorie geradezu unbegreiflich. Denn nach derselben sind alle die mit einem Metallatom koordinierten Ammoniake genau auf dieselbe Weise gebunden. Ein Unterschied, wie ihn die ältere Theorie annimmt zwischen der viergliederigen Ammoniakgruppe und den einzelstehenden Ammoniak, existiert für WERNER's Theorie nicht. Für die ältere Theorie ist aber das oben erwähnte Verhalten von WERNER's neuen Salzen leicht erklärbar. Eben deshalb habe ich in diejenigen Formeln, welche nicht nach WERNER's System geschrieben sind, niemals die viergliedrige Ammoniakgruppe eingeführt. Nach allem handelt es sich nämlich hier um Verbindungen ganz neuer Art, welche dieselbe gar nicht enthalten.

Außerdem kann aber nach WERNER's Formeln das Oxo-Diimidooktamminnitrat durch schwefelige Säure nur zur Hälfte in Hydro-sulfato-Imidonitrat übergehen, die Hälfte muß als Imidooktamminnitrat zurückbleiben:



Es sei denn, daß die Salpetersäure die schwefelige Säure oxydiert:

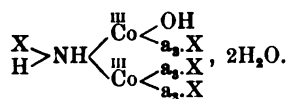


Überhaupt scheint es eigentümlich, wenn WERNER¹ von der „überraschend leichten Umwandlung der Oxo-Diimidosalze in Hydro-

¹ Z. anorg. Chem. 16, 117.

sulfatosalze durch Einwirkung schwefeliger Säure“ spricht, denn aus dem experimentellen Teil seiner Abhandlung¹ sieht man, daß das Produkt „noch nicht untersucht“ ist. Es „gleich auffallend dem Nitrat der Sulfatoreihe und enthält auch Schwefelsäure“, weiteres weiß man davon nicht. Nur das ist sicher, das es bei geeigneter Behandlung mit Salzsäure in Imidooktamminchlorid übergeht. Experimentell ist also nur bewiesen, daß die Oxo-Diimido- und die Imidooktamminsalze ihre Ammoniak auf dieselbe Weise gebunden halten. Aber ob die schwefelige Säure anders als auf die Salpetersäure des Oxo-Diimidonitrats reduzierend wirkt, weiß man nicht. Dadurch wird aber der einzige Grund für die Annahme vierwertigen Kobalts in dieser Salzreihe ganz unsicher. Das Verhalten der Salze selbst deutet nicht darauf. Während die Anhydrooxykobaltamminsalze — um nicht von den Oxysalzen zu sprechen — sich in reiner wässriger Lösung fast augenblicklich unter Sauerstoffentwicklung zersetzen, so zersetzt sich die wässrige Lösung von Oxo-Diimidonitrat allerdings schnell „unter Ammoniakgeruch und Abscheidung von Kobaltoxyd“, aber von Sauerstoffentwicklung wird nichts erwähnt. Von einem Nitrat mit höherem Wassergehalt heißt es sogar, daß es „durch Mischen der warmen Lösung mit Salpetersäure“ das wasserärmere Nitrat ausscheidet. Das deutet nicht auf vierwertiges Kobalt. Möglich ist allerdings die Gegenwart desselben in den Oxo-Diimidosalzen, sicher oder nur wahrscheinlich ist sie nicht.

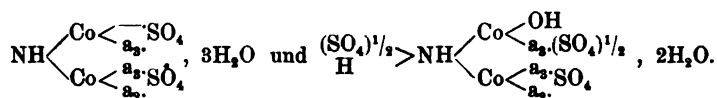
Ich will nun zeigen, wie leicht alles sich nach der älteren Theorie erklären läßt. Durch die Annahmen, welche wohl nach dem oben Angeführten wahrscheinlich sind, daß die Oxo-Diimidosalze gar nicht die viergliedrige Ammoniakgruppe und gar nicht vierwertiges Kobalt enthalten, kann man dieser Salzreihe eine weit einfachere Formel geben, und zwar eine solche, wo auch die Imidgruppe mit Säure verbunden ist, nämlich:



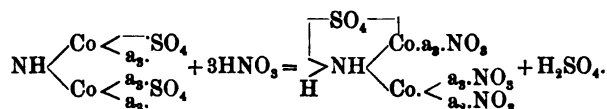
Sie stimmt mit den analytisch gefundenen Zahlen ebenso gut wie WERNER's Formel, bisweilen ein wenig besser, bisweilen ein wenig

¹ Z. anorg. Chem. 16, 138.

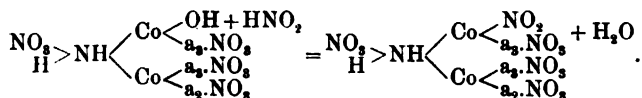
schlechter. Die Verteilung der zwei dreigliedrigen und der einen zweigliedrigen Ammoniakgruppe ist natürlich arbiträr, aber das Ammoniak ist genau wie in der für die Imidooktamminsalze gegebenen Formel gebunden. Mit dieser Konstitution der Oxo-Diimidosalze werden die zwei Bestandteile, welche WERNER so schön in VORTMANN's Fuscosulfat nachgewiesen hat, nämlich das rote Imidooktamminsulfat und das grüne Oxo-Diimidosulfat, isomer,¹ nämlich:



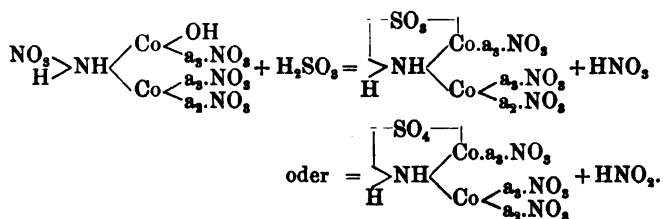
Das erste liefert mit Salpetersäure Hydrosulfatooktamminnitrat:



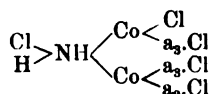
Das andere liefert durch einfache Doppelzersetzung mit Salpetersäure Oxo-Diimidonitrat. Dieses giebt mit salpetriger Säure einfach Hydronitrito-Imidonitrat:



Mit schwefeliger Säure liefert das Oxo-Diimidonitrat entweder Hydrosulfito- oder Hydrosulfato-Imidonitrat ohne oder mit Reduktion der Salpetersäure:

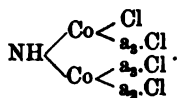


Mit Salzsäure geben beide nach dem oben (S. 18) Angeführten vermutlich zuerst saures

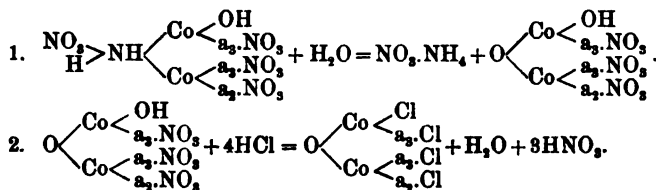


¹ Vergl. die *Z. anorg. Chem.* 16, 112 zusammengestellten Analysenresultate.

und dann unter Abspaltung von Chlorwasserstoff normales Imido-oktamminchlorid:



Wenn Oxo-Diimidonitrat mit kohlensaurem Ammon und nachheriger Behandlung mit Salzsäure das anhydrobasische Oktamminchlorid liefert, hat man:



Alles erklärt sich somit auf die einfachste Weise, besonders auch dass keine der Verbindungen beim Erhitzen mit Salzsäure Chloropentammin- oder Chloro-Aquotetramminchlorid liefert.

Wenn das Imid der eigentlichen Imidooktamminkobaltsalze nur ausnahmsweise und wahrscheinlich nur in stark sauren Lösungen Säure bindet, während die Rhodo- und Erythrochromsalze nicht nur immer an Imid gebundene Säure halten, sondern sogar bei Einwirkung von Alkalien basische Salze bilden, in welchen der mit Imid verbundene Säurerest durch Hydroxyl ersetzt ist, so kann ich schwierig mit WERNER dieses verschiedene Verhalten einer *causa occulta* in den Metallen Kobalt und Chrom zuschreiben. Wahrscheinlicher kommt es mir vor, daß das ganze Radikal der Rhodo- und Erythrosalze durch die Gegenwart der zweimal vorhandenen viergliedrigen Ammoniakgruppe einen elektropositiveren Charakter bekommt als hier, wo wir nur mit zwei- und dreigliedrigen Ammoniakgruppen zu thun haben. Deshalb sind auch diejenigen Imido-oktamminkobaltsalze, welche nur die schwach elektronegativen Radikale OH und NO₂ enthalten, weit geneigter, Säure an Imid zu binden, als die, welche die stark elektronegativen Radikale Cl, NO₃ an Metall gebunden enthalten. Nur wenn ein divalenten Säurerest sich gleichzeitig mit Imid und Metall vereinigen kann, wie in den Hydrosulfato-Imidosalzen, haben solche Imidokobaltsalze auch Säure an Imid gebunden. Es wäre daher wohl möglich, daß die gepaarte salpetrige Säure H.(NO₂)₂.H¹ solche Salze bilden könnte. Vielleicht

¹ Siehe oben S. 5.

ist die nach BASELLI¹ mit Anwendung von Natriumnitrit und Essigsäure entstehende Verbindung eben ein solches Salz.

Die grosse Familienähnlichkeit der Melanosalze, welche nach der älteren Theorie auch die dreigliedrige Ammoniakgruppe enthält, mit den Imidooktamminalsalzen verdient hervorgehoben zu werden. Auch sie spricht für die Gegenwart derselben Gruppe in den letzteren.

Mit einzelnen Ausnahmen, welche unten in einem anderen Zusammenhang erörtert werden, habe ich in dem Vorhergehenden fast alle neueren Arbeiten über Metallammoniaksalze berücksichtigt und ihre Ergebnisse im Lichte der älteren und der WERNER'schen Theorie so objektiv, wie es mir möglich gewesen, betrachtet, habe jedoch dadurch keine Veranlassung gefunden, die ältere Theorie aufzugeben. Im Gegenteil scheint sie mir in wesentlichen Punkten nicht geringe Vorzüge zu haben. Im folgenden behandle ich mehrere Verhältnisse allgemeinerer Natur, wo mir WERNER's Theorie, der älteren gegenüber, erhebliche Schwäche aufzuzeigen scheint.

Schon früh hat WERNER auf die Leitfähigkeit der Metallammoniaksalze grosses Gewicht gelegt. War doch seine erste Experimentalarbeit über diese Verbindungen² eben die Bestimmung ihrer Leitfähigkeit. Und immer kommt er in seinen theoretischen Auseinandersetzungen³ darauf zurück, daß diese Untersuchungen uns über die Zahl der in den Metallammoniaksalzen vorhandenen Ionen Auskunft gegeben und dadurch „eine direkte Konstitutionsbestimmung“ dieser Verbindungen geliefert haben. Gegen diese Darstellung der Sachlage habe ich schon früher⁴ in scherzender Form protestiert und wiederhole hier ernstlich meinen Protest. Für die weit überwiegende Zahl der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumammoniaksalze hatte ich bevor, und teilweise viele Jahre bevor WERNER sich überhaupt mit dieser Frage beschäftigte, auf chemischem Wege nicht nur die Zahl der Ionen dargelegt, sondern auch welche diese Ionen sind. Über die letztgenannte Frage kann die elektrische Leitfähigkeit überhaupt, der Natur der Sache zufolge, keinen Aufschluss geben; diese Frage kann nur auf chemischem Wege beantwortet werden, und erst diese Antwort kann über die Konstitution der Verbindung Aufschluss geben. WERNER's und

¹ *Z. anorg. Chem.* 16, 157.

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) 12, 35.

³ Siehe z. B. *Z. anorg. Chem.* 17, 82 ff.

⁴ Ebendasselbst 7, 317.

MIOLATI's Leitfähigkeitsbestimmungen haben dagegen betreffend die Zahl der Ionen zu einer empirischen Regel geführt,¹ welche in den meisten Fällen auffallend gut mit dem zuvor auf chemischem Wege gefundenen Resultat stimmen. Wie rein empirisch jedoch diese Regel ist, ersieht man am besten daraus, daß sie gar nicht mit der in den wässerigen Lösungen dieser Verbindungen wirklich vorhandenen Anzahl von Ionen übereinstimmt. Die letztere Zahl hat bekanntlich EMIL PETERSEN² durch eine einwandfreie Methode gefunden, indem er sowohl den osmotischen Druck der Lösung mittels der Gefrierpunktsdepression wie ihre Leitfähigkeit, und zwar beide Größen soweit möglich unter denselben äußeren Umständen, bestimmte. Es hat sich dann gezeigt, daß die in den Lösungen wirklich vorhandene Zahl von Ionen ganz verschieden ist von der, zu welcher WERNER's und MIOLATI's empirische Regel geführt hatte. So ist die Ionenzahl für:

nach WERNER und MIOLATI:		nach E. PETERSEN:	
		$\mu_{25}^{\circ}, \nu = 1000$	
$(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co.} \cdot \text{a}_2 \cdot \text{Cl}$	2	115.8	3
$(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co.} \cdot \text{a}_4 \cdot \text{NO}_2$ (Flavo)	2	106.2	4
$(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co.} \cdot \text{a}_4 \cdot \text{NO}_2$ (Crocce)	2	98.3	4
$\text{Cl}_2 \cdot \text{Co.} \cdot \text{a}_4 \cdot \text{Cl}$	3—4	364.7	4
$\text{Cl}_2 \cdot \text{Co. en}_2 \cdot \text{Br}_2$ (Praseo) ³	2	135.3	3
$\text{Br}_2 \cdot \text{Co. en}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Praseo)	3?	221?	4
$\text{Cl}_2 \cdot \text{Co. en}_2 \cdot \text{Cl}$ (Violeo)	2—3	175.7	4
$\text{Cl}_2 \cdot \text{Co. en}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Violeo)	2—3	177.1	4
$(\text{NO}_2)_2 \text{Cl} \cdot \text{Co.} \cdot \text{a}_4 \cdot \text{Cl}$	3	251.1	4
$\text{CO}_2 \cdot \text{Co.} \cdot \text{a}_4 \cdot \text{Br}$	2	115.2	3

Nachher hat EMIL PETERSEN auf mein Ersuchen noch einige andere Metallammoniaksalze, welche ich sämtlich selbst dargestellt und analysirt habe, in dieser Beziehung untersucht. Seine Resultate erlaube ich mir hier mitzuteilen, um so mehr, als er daran einige Bemerkungen von nicht geringem Interesse geknüpft hat.

1. Dichrochlorid, $\text{Cl}_2 \cdot \text{Co.} \cdot \text{a}_3 \cdot \text{h} \cdot \text{Cl}$. — Zu den Versuchen wurde reines, umkrystallisiertes⁴ Salz verwendet. Wegen der Unbeständigkeit der wässerigen Lösung wurde für jede der untersuchten Konzentrationen eine neue Lösung bereitet, mittels welcher der Gefrier-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 507.

² *Ebendasselbst* 22, 410.

³ en = Äthylendiamin.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 17, 475—476.

punkt und die Leitfähigkeit möglichst schnell bestimmt wurden. Die Zahlen repräsentieren daher sämtlich Anfangswerte. Gefunden wurde:

v	$\mu_{25}^{\circ 1}$
25	127.4
50	140.2
100	156.9
200	180.8
1600	219.5
3200	221.8

v	Beobachtete Depression	Molekulare Depression	i	$1 + (k-1)\alpha$ $k=5$
25	0.260	65.0	3.48	3.30
50	0.140	70.0	3.74	3.53
100	0.075	75.0	4.01	3.83
200	0.038	76.0	4.06	4.26

Es scheint somit, daß das Salz in wässriger Lösung nicht weniger als 5 Ionen enthält. Jedoch muß daran erinnert werden, daß die Bestimmung der maximalen Leitfähigkeit ($v=3200$) und damit die Berechnung des Dissoziationsgrades (α) wegen der Unbeständigkeit des Salzes, besonders in verdünnter Lösung, etwas unsicher (d. h. μ_{∞} eher zu hoch) ist. Die Versuche zeigen jedoch jedenfalls, daß das gelöste Salz wenigstens in 4 Ionen zersetzt ist.

2. Platosemidiamminchlorid, $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{a.a.Cl}}$.

v	$\mu_{25}^{\circ 2}$
1000 Anfangswert	5.4
Nach 15 Min.	8.6
25 „	9.2
45 „	12.8
90 „	20.8

3. Platosemidi-Äthylendiaminchlorid, $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{en.Cl}}$.

v	μ_{25}°
1000 Anfangswert	44.0
Nach 12 Min.	44.6
90 „	47.0
150 „	55.2

¹ Die gefundenen Werte stimmen annähernd mit denen von WERNER und MIOLATI (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 518).

² Desgleichen.

4. Platinsemidiamminchlorid, $\text{Cl}_2\text{Pt}\begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$

v	μ_{25}°	
125	16.9	Nach 3 Stunden 36.1.
250	20.6	
500	24.0	
1000	27.3	

Mit einer anderen Lösung fand:

		PETERSEN:		WERNER und MIOLATI:
v		μ_{25}°		
1000	Anfangswert	25.6		6.99.
	Nach 5 Min.	32.0	Nach 2 Min.	9.02.
	15 „	39.6	4 „	11.04.
	30 „	53.3	7 „	14.62.
	60 „	79.2	10 „	16.63.
			15 „	20.52.

E. PETERSEN bemerkt, dafs bei der Konzentration $v=125$ etwas Salz auskrystallisiert bei dem Gefrierpunkt der Lösung. Derselbe konnte daher nicht bestimmt werden. Für die Konzentration $v=250$ wurde die Depression $=0,014$ gefunden, eine Zahl, die ja nicht auf grofse Genauigkeit Anspruch machen kann. Danach würde die molekulare Depression $=24.0$ sein, und daraus berechnet sich $i=1.28$, somit doch erheblich höher als für einen Nichtleiter, was ja mit der gefundenen Leitfähigkeit gut stimmt. Letztere fand E. PETERSEN, wie oben ersichtlich, etwas höher als WERNER und MIOLATI. Aber noch gröfser ist der Unterschied zwischen EMIL PETERSEN's und WERNER's u. MIOLATI's Leitfähigkeitbestimmungen für:

5. Platinamminchlorid, $\text{Cl}_2\text{Pt}\begin{smallmatrix} \text{a. Cl} \\ \text{a. Cl} \end{smallmatrix}$ Hier fanden:

		WERNER und MIOLATI:
v		μ_{25}°
1000	Anfangswert	3.52
	Nach 10 Min.	14.92
	20 „	23.88
	60 „	33.40

Dagegen fand:

		PETERSEN:
v	μ_{25}°	
125	135.2	Nach $2\frac{1}{2}$ Stunden 135.3.
250	142.3	
500	155.5	
1000	180.0	
2000	204.9	
4000	242.3	

Mit einer direkt dargestellten Lösung fand er:

v	μ_{20}^0
1000	Anfangswert 62.0
	Nach 10 Min. 92.7
20	„ 111.8
35	„ 145.7
60	„ 187.7
240	„ 318.2

Mit einer dritten Lösung wurden gefunden:

v	μ_0		
250	116.5	Nach 4 Stdn. 103.6.	Nach 6 1/2 Stdn. 101.3.
500	123.5		
1000	128.5		
2000	128.6		
4000	128.6		

Die Gefrierpunktsdepression wurde mit derselben Lösung bestimmt wie die Leitfähigkeit bei 0°, und wie letztere möglichst bald nach der Darstellung der Lösung. Gefunden wurde:

v	Beobachtete Depression	Molekulare Depression	i	$1 + (k-1)\alpha$ für $k=4$
250	0.028	70.0	3.74	3.72

Danach sollte die Zahl der als Ionen wirkenden Radikale im Molekül 4 sein. Dazu, wie überhaupt betreffend die Bedeutung der Versuchsergebnisse für die Konstitutionsfrage, bemerkt nun E. PETERSEN folgendes:

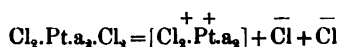
„Die Gleichung

$$i = 1 + (k-1)\alpha$$

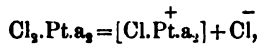
oder die Berechnung der Ionenzahl aus

$$k = \frac{i-1}{\alpha} + 1$$

setzt voraus, daß alle die als Ionen fungierenden Atome oder Radikale in gleichem Grad abgespalten sind. Das braucht ja indessen nicht notwendig der Fall zu sein, wenn $k > 2$, und ist es wahrscheinlich nicht in vorliegendem Falle. Sofern die Dissoziation in folgender Weise vor sich geht:

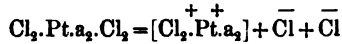


und dann:

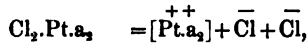


und sofern beide Prozesse vollständig sind (d. h. der Dissoziationsgrad in beiden Prozessen = 1), wird die absolute Zahl der Ionen in der Volumeinheit 4 mal die Zahl der Moleküle und die Gefrierpunktsdepression 4 mal die normale werden ($i=4$).“

„Wenn aber die Dissoziation in folgender Weise verläuft:



und nachher:

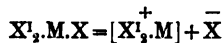


und wenn der erste Prozess vollständig, der andere nur zur Hälfte vor sich geht (d. h. wenn der Dissoziationsgrad des letzten = $\frac{1}{2}$), so wird offenbar die absolute Zahl der Ionen in der Volumeinheit dieselbe wie oben werden, nämlich

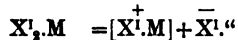
$$2n + \frac{n}{2} + \frac{3n}{2} = 4n,$$

somit auch die Gefrierpunktsdepression dieselbe sein, während doch jedes Molekül in dem ersten Falle 3 Chlorionen + den Komplex $[\text{Cl.Pt.a}_2]$, in letzterem dagegen 3 Chlorionen + die zwei positiven Komplexe, $[\text{Cl}_2.\text{Pt.a}_2]$ und $[\text{Pt.a}_2]$ bildet.“¹

„Eine ähnliche Betrachtung läßt sich für die früher untersuchten Kobaltverbindungen durchführen. Bedeutet M den positiven Komplex, X ein negatives Atom oder Radikal, so könnte eine Verbindung $\text{X}_2.\text{M.X}$ wohl auf folgende Weise dissoziiert gedacht werden:



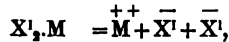
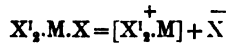
und



„Die GröÙe i könnte aber dann niemals größer als 3 werden, welcher Wert durch vollständige Dissoziation nach beiden Prozessen erreicht werden würde. Verliefe dagegen die Dissoziation auf folgende Weise:

¹ Da die Wanderungsgeschwindigkeit der in den zwei Fällen verschiedenen Radikalen verschieden sein kann, so braucht die Leitfähigkeit nicht notwendig dieselbe zu werden, doch wird der Unterschied wahrscheinlich kaum groß sein.

und dann:



dann würde (vorausgesetzt, daß der erste Prozeß vollständig wäre) der Dissoziationsgrad des zweiten

$$\begin{aligned} > 1/2 \text{ ergeben: } i > 3, \\ = 1/2 \quad \quad \quad i = 3, \\ < 1/2 \quad \quad \quad i < 3. \end{aligned}$$

„Für drei der untersuchten Kobaltammoniaksalze ist $i < 3$ gefunden worden,¹ für die übrigen > 3 .“ Vergl. oben S. 25.

„Es will mir daher scheinen, daß man sehr wohl annehmen kann, daß der Dissoziationsgrad in der Regel für die beiden Radikale X' gleich, aber verschieden von dem des Radikals X ist, entsprechend der besonderen und gewöhnlich gleichen Bindungsweise der zwei ersteren. Für Verbindungen, wo $i > 3$ ist, läßt sich dies wohl mit der Annahme vereinigen, daß alle 3 negativen Radikale in gleichem Grade abgespalten sind, die größere Wahrscheinlichkeit spricht doch für die oben ausgesprochene Vermutung, daß das eine zuerst, und zwar schon in der konzentrierten Lösung vollständig, die zwei anderen dagegen durch Verdünnung und Stehenlassen später und teilweise abgespalten werden.“

„Ganz unvereinbar scheinen dagegen die Versuchsergebnisse mit WERNER's Theorie zu sein.“

Auch mir kommt diese Erklärungsweise der Versuchsergebnisse ebenso interessant wie wahrscheinlich vor. Jedenfalls scheint die Sachlage für WERNER's Theorie eben nicht günstig zu sein. Unter den Metallammoniaksalzen finden sich einige, welche nach derselben notwendig Nichtleiter sein müssen und gar keine Ionen enthalten können. Die betreffenden Verbindungen sind: Triamminkobaltnitrit,² Dinitrotriamminkobaltchlorid,³ Platosemidiamminchlorid, Platosemidi-

¹ Für Karbonatotetramminbromid kann i nur < 3 sein.

² Von dieser Verbindung nahm WERNER früher (*Z. anorg. Chem.* 8, 174 ff.) 2 Modifikationen an und zog aus dieser Isomerie weitgehende Schlussfolgerungen. Nachdem ich die Frage eingehend untersucht habe (ebendasselbst 13, 175 ff.), scheint er diese Isomerie aufgegeben zu haben. Wenigstens spricht er nicht mehr von 2 Triamminnitriten, wo er die Nichtleiter zusammenstellt (ebendasselbst 17, 84).

³ Früher erklärte WERNER, und zwar in sehr kategorischen Ausdrücken (*Z. physikal. Chem.* 21, 224), dieses Salz für einen Nichtleiter, wie es nach seiner

Äthylendiaminchlorid, Platosamminchlorid, Platinsemidiamminchlorid und Platinamminchlorid. Nun haben die Versuche allerdings ergeben, daß Triamminkobaltnitrit und Platosemidiamminchlorid Nichtleiter sind. Dagegen zeigten Platosemidi-Äthylendiamminchlorid, Platosamminchlorid, Platinsemidiamminchlorid nach E. PETERSEN's oben angeführten Versuchen doch eine nicht ganz minimale Leitfähigkeit. Platinamminchlorid und Dinitrotriamminkobaltchlorid sind nach denselben entschieden gute Leiter. Von den 7 Verbindungen sind somit 2 Nichtleiter, 3 schlechte und 2 gute Leiter. Eben bei dem großen Gewicht, welches WERNER auf die Leitfähigkeit gelegt hat, scheint diese Sachlage für seine Theorie recht bedenklich.

Wie schon oben (S. 20) hervorgehoben, sind in WERNER's System alle die mit einem Metallatom verbundenen Ammoniak- ganz auf dieselbe Weise gebunden. Ebenfalls sind alle die elektronegativen Radikale, welche er sich in den Oktaederecken sitzend denkt, ganz gleich gebunden. Ich glaube doch, daß die thatsächlichen Verhältnisse bestimmt anzeigen, daß sich wesentliche Unterschiede vorfinden, sowohl zwischen den Ammoniak- gegenseitig, wie zwischen den coordinierten elektronegativen Radikalen gegenseitig.

So sind nach WERNER in den Hexamminsalzen Ma_6X_3 alle 6NH_3 genau gleich gebunden. Es ist daher auch gar kein Unterschied zwischen den 3 elektronegativen Ionen. Nach meiner Theorie

.a.X

sind dagegen diese Salze M.a.a.a.a.X , und hier ist somit ein wesent-

.a.X

licher Unterschied in der Weise, worauf das eine und die zwei anderen X gebunden sind. Während WERNER's Theorie daher gar keine Erklärung giebt von der hervortretenden Neigung dieser Salzreihe, Doppelsalze Ma_6XY_2 zu bilden, ist diese Neigung nach meiner Theorie selbstverständlich, und die Erscheinung ist unstreitig so auffallend, daß eine Erklärung vonnöten erscheint. Nach den bisherigen Untersuchungen können XY_2 nämlich sein: $(\text{NO}_3)(\text{SO}_4)$, $(\text{NO}_3)(\text{PtCl}_6)$, $\text{Cl}(\text{PtCl}_6)$, $(\text{C}_2\text{O}_4)^{1/2}(\text{PtCl}_6)$, $(\text{PtCl}_6)^{1/2}\text{Cl}_2$, $(\text{HgCl}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Br}(\text{SO}_4)$, $\text{Br}(\text{PtBr}_6)$, $\text{J}(\text{SO}_4)$, $(\text{PtCl}_6)^{1/2}(\text{SO}_4)$, $(\text{AuCl}_4)(\text{SO}_4)$, $(\text{AuBr}_4)(\text{SO}_4)$, $(\text{SO}_4\text{H})(\text{SO}_4)$, $(\text{S}_2\text{O}_8)^{1/2}(\text{SO}_4)$, $\text{Cl}(\text{SO}_4)$, $(\text{J}_4\text{O}_{11})^{1/2}\text{Cl}_2$ u. m. a.

Theorie auch sein muß. Jetzt, nach EMIL PETERSEN's Widerlegung (ebenda selbst 22, 413 f), scheint er diese Annahme aufgegeben zu haben. Wenigstens führt er es nicht mehr unter den Nichtleitern auf (*Z. anorg. Chem.* 17, 84).

Auch andere Verhältnisse zeigen in dieselbe Richtung. Allerdings sind die Hexamminsalze gewöhnlich sehr beständige Verbindungen, welche nur ganz ausnahmsweise Ammoniak abgeben. Doch habe ich gezeigt, daß Hexamminchromchlorid und, obgleich langsam, auch Hexamminchrombromid beim Behandeln mit Salz- bzw. Bromwasserstoffsäure, $\text{NH}_3\text{.Cl}$ und $\text{NH}_3\text{.Br}$ mit Cl bzw. Br vertauschen unter Bildung von Chloro-, bzw. Bromopentamminchlorid. Daß der Prozeß hier einhält, daß nicht auch das andere $\text{NH}_3\text{.Cl}$ mit Cl substituiert wird, liegt zweifelsohne darin, daß einerseits das Chloropentamminchlorid eine gegen Säuren sehr beständige Verbindung ist, andererseits das Praseochromchlorid, welches hier entstehen sollte, gar nicht existenzfähig scheint. In der Kobaltreihe, wo das Praseschlorid sich findet, kann der Prozeß leider nicht durchgeführt werden, weil das Hexamminkobaltchlorid durch Salzsäure nicht angegriffen wird. Indessen zeigt es sich eben in der Kobaltreihe, daß auch das andere $\text{NH}_3\text{.Cl}$ weggenommen werden kann, indem das mit dem Chloropentamminchromchlorid ganz analoge

$\text{NH}_3\text{.NO}_2$
Nitropentamminkobaltchlorid, Co.a.a.a.a.Cl (Xanthokobaltchlorid), bei
 .a.Cl
geeigneter Behandlung mit salpetriger Säure leicht das einzelnstehende

$\text{NH}_3\text{.Cl}$ mit NO_2 vertauscht und dadurch in Croceochlorid, Co.a.a.a.a.Cl ,
 .NO_2
 .NO_2

übergeht, während das letzte Salz auch bei lange dauernder Behandlung mit salpetriger Säure nicht weiter verändert wird, aufser insofern, daß es bei 24stündigem Erwärmen mit Natriumnitrit und Essigsäure teilweise vollständig zu Kobaltosalz zersetzt wird; was aber nicht ganz zersetzt wird, ist noch immer als Crocesosalz zugegen. Für einen solchen Unterschied zwischen dem Verhalten der verschiedenen Ammoniake ist WERNER's Theorie aufser stande, eine Erklärung zu geben. Auch bei längerer Einwirkung von kohlens. Ammon in der Wärme ver-

$\text{.OH}_2\text{.X}$
lieren die Aquopentamminsalze Co.a.a.a.a.X das $\text{OH}_2\text{.X}$ und $1\text{NH}_3\text{.X}$
 .a.X

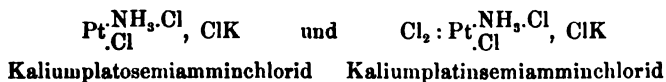
und gehen in Karbonatotetramminsalze, $\text{CO}_3\text{:Co.a.a.a.a.X}$, über, wo die viergliedrige Ammoniakgruppe noch unversehrt ist. Dagegen ist die letzte so beständig, daß alle Verbindungen, welche ihr Ammoniak nur in dieser Form enthalten, in konz. Schwefelsäure gelöst werden können, und daß diese Lösungen beim Zutropfen von konz. Salzsäure fast quantitativ saures Praseosulfat geben, welches die

viergliedrige Ammoniakgruppe noch unversehrt enthält. Es ist zu bedauern, daß dieser Versuch nicht mit den oben (S. 18) erwähnten Imidooktamminkobaltsalzen gemacht wurde. Ich halte es für sicher, daß dadurch kein Praseosalz entsteht, eben weil diese Salzreihe nur 3- und 2gliedrige Ammoniakgruppen enthält.

Ein anderer Unterschied zwischen den zwei einzelstehenden Ammoniaken in den Hexamminsalzen und den vier anderen zeigt sich darin, daß die zwei ersteren, ob auch nur indirekt (z. B. durch Chloropentamminchlorid und Karbonatotetramminsalz) mit OH_2 vertauscht werden können unter Bildung von Aquo- und Diaquosalzen. Dagegen scheinen Aquo- und Diaquosalze, welche OH_2 statt NH_3 in der viergliedrigen Ammoniakgruppe enthalten (Dichrokobaltsalze, Diaquopraseosalze), nicht durch direkte oder indirekte Substitution gebildet werden zu können. Zu ihrer Darstellung muß man von Verbindungen ausgehen, welche ursprünglich nur 3 oder 2 Mol. Ammoniak enthalten. Jedenfalls ist es ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen diesen zwei verschiedenen Arten von Aquosalzen, daß nur die ersten, somit diejenigen, welche $\text{OH}_2 \cdot \text{X}$ an Metall gebunden enthalten, basische Salze mit $\text{OH}_2 \cdot \text{OH}$ statt $\text{OH}_2 \cdot \text{X}$ bilden können. Solche basische Salze können aus denjenigen Aquosalzen, welche OH_2 statt NH_3 in der viergliedrigen Ammoniakgruppe haben, nicht erhalten werden.

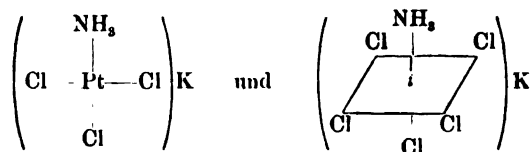
Ferner zeigen auch die Oxalopentamminkobaltsalze (und ähnliche Verbindungen; vergl. oben S. 8), welche nach meiner Theorie $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Co} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{X}$ sind, deutlich, daß hier das eine Ammoniak in anderer Weise als die übrigen gebunden ist, indem diese Salze eine ganz eigentümliche Neigung haben, mit einbasischen Säuren saure Salze von ungemeiner Beständigkeit zu bilden z. B. $\text{H} \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Co} \cdot \text{a} \cdot \text{Br} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Br}$.

Auch sind es nicht nur die Ammoniak- und Wassergruppen, welche so einen verschiedenen Charakter zeigen. Dasselbe gilt von den elektro-negativen Radikalen, welcher nach WERNER in den Oktaëderecken gebunden sind. So hat COSSA¹ dargethan, daß die von ihm entdeckten merkwürdigen Salze:



¹ Z. anorg. Chem. 14, 367.

sich nicht verhalten, wie sie nach WERNER's Theorie sollten. Nach derselben sollten sie nämlich nach den Formeln:



konstituiert sein und folglich beide alle ihre Chloratome auf dieselbe Weise gebunden haben. Im Gegenteil hat nun aber COSSA gefunden, erstens dafs z. B. in Kaliumplatosemiamminchlorid nur die zwei Chloratome schon in der Kälte durch Silbernitrat als Chlorsilber ausgeschieden werden, während das dritte in Verbindung mit dem Platin bleibt, dann aber, dafs das Platosalz bei geeigneter Behandlung mit Rhodankalium ein Rhodanid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a.} \\ \text{SNC} \end{smallmatrix}$, liefert, welches weder Kalium noch Chlor hält. Diese Reaktionen zeigen mit aller Sicherheit, dafs die ursprüngliche Verbindung ein Doppelsalz von $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a.} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ mit KCl ist, und dafs die drei Chloratome keineswegs auf dieselbe Weise gebunden sind.

Ebenfalls habe ich dargethan, dafs in den Diamminkobaltnitriten, welche nach WERNER's Theorie $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{NO}_2)_4 \end{smallmatrix} \right) \text{M}$ sind und folglich alle 4 NO_2 gleich gebunden haben sollten, im Gegenteil dieselben paarweise auf verschiedene Weise gebunden halten. Allerdings hat G. RICHTER¹ vor kurzem versucht, diese meine Auffassung zu widerlegen, ist aber in seiner Beweisführung nicht glücklich gewesen. Er führt allerdings meine drei Gründe an, diese Salze als $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co.a.a.}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{M}$

zu betrachten, nämlich

1. dafs Ammoniak aus Ammoniumdiamminnitrit $2\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_2$ abspaltet unter Bildung eines Flavosalzes;²
2. dafs Salzsäure aus dem Diamminnitritrest in Croceokobaldiamminnitrit 2HNO_2 abspaltet;³
3. dafs Oxalsäure aus Ammoniumdiamminnitrit 2HNO_2 abspaltet, während C_2O_4 die zwei NO_2 ersetzt, unter Bildung von Ammoniumdinitrodiamminkobaltoxalat.⁴

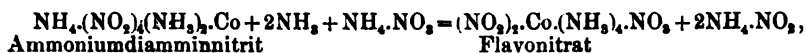
¹ *Z. anorgan. Chem.* 15, 243.

² Ebendasselbst 5, 156 und 182.

³ Ebendasselbst 13, 184 ff.

⁴ Ebendasselbst 11, 418 und 440.

Gegen den ersten dieser Gründe führt nun G. RICHTER verschiedene Einwände an. Aber diese haben nur Bedeutung für den Fall, wo man Ammoniak auf Ammoniumdiamminnitrit einwirken läßt ohne Zusatz eines Ammoniaksalzes. Hier verläuft der Prozeß unter wenig geänderten Umständen verschieden, und in diesem Falle ist der Beweis allerdings nicht befriedigend. Dagegen scheint er ganz übersehen zu haben, daß ich später¹ gezeigt habe, daß man beim Zusatz eines Ammoniaksalzes den ganz glatt verlaufenden Prozeß erhält:



und in dieser Gestalt ist der Beweis vermeintlich einwandfrei.

Zu dem zweiten meiner Gründe hat G. RICHTER nichts einzuwenden. Denn daß auch der Croceorest durch Salzsäure, wie Croceosalze sonst, beeinflusst wird, welches das einzige ist, wobei er sich aufhält, hat ja gar nichts mit der vorliegenden Frage zu thun. Zu dem dritten meiner Gründe bemerkt er gar nichts. Nichtsdestoweniger schließt er:² „Daß aus den Diamminkobaltnitriten unter Umständen NO_2 -Gruppen paarweise austreten, erscheint somit nicht ausreichend, um daraus eine verschiedene Bindungsart je zweier dieser Gruppen in dem Molekül herzuleiten.“ Diese Schlußfolgerung ist selbstverständlich ganz unhaltbar. Denn den einen meiner Gründe führt er unvollständig an, die zwei anderen berührt er gar nicht. Daß in den Diamminnitriten die 4NO_2 paarweise verschieden gebunden sind, ist unwiderlegbar, und da in allen drei angeführten Prozessen das Umbildungsprodukt 2NO_2 an Kobalt gebunden hält, muß das auch in der ursprünglichen Verbindung der Fall sein. Wenn die zwei anderen auf andere Weise gebunden sind, kann es nur an Ammoniak sein. Daß eine mit Ammonium-Diamminkobaltnitrit in mehreren Beziehungen analoge Verbindung, nämlich Ammoniumdiamminchromrhodanid, sich bei ganz verschiedenen Prozessen auf andere Weise verhält, kann unmöglich die Versuchsergebnisse entkräften, welche das salpetrigsaure Salz selbst geliefert hat.³

¹ *Z. anorg. Chem.* 7, 314.

² Ebendasselbst 15, 247.

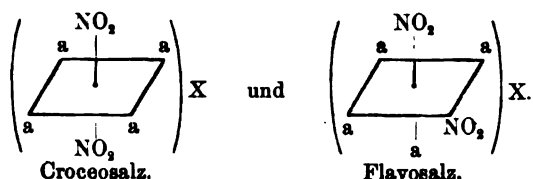
³ Auch hier ist übrigens G. RICHTER nicht glücklich in seiner Beweisführung gewesen. Da ich öfters hervorgehoben hatte, daß Triamminkobaltnitrit als ein reines Nitrit nicht geeignet scheint, als Beweismaterial für WERNER's Hauptsatz zu dienen, weil die Konstitution so vieler Nitrite verschieden gedeutet werden können

Auch in Triamminkobaltnitrit soll nach WERNER's Formel $\left[\text{Co} \begin{pmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{pmatrix}_3 \right]$ die Bindungsart aller 3 Nitrogruppen genau dieselbe sein. Aber auch hier scheinen mir die Versuchsergebnisse entschieden dafür zu sprechen, daß die eine auf besondere Weise gebunden ist. Allerdings können durch Erhitzen des Salzes mit konz. Salzsäure alle 3 Nitrogruppen durch Chlor ersetzt werden unter Bildung von Dichlorid. Aber bei weniger eingreifenden Reaktionen wird nur die eine eliminiert. So liefert Triamminnitrit mit kalter halbkonzentrierter Salzsäure Dinitrotriамminchlorid, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$, und umgekehrt giebt Dinitrotriамminchlorid mit Natriumnitrit glatt Chlornatrium und Triamminnitrit. Ebenfalls giebt Triamminnitrit bei kurzem Erwärmen mit Ammoniak und Ammoniumnitrat: Flavonitrat, indem eine Nitrogruppe des Triamminnitrits durch $\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3$ ersetzt wird.

In einem ganz eigentümlichen Dilemma befindet sich WERNER's Theorie den Croceosalzen gegenüber. Daß die Isomerie dieser Salz-

und in der That gedeutet werden, will er die Sache prüfen durch Untersuchung einer Verbindung, welche gar keine Nitrogruppe enthält, und er wählt nun ein Rhodanid, nämlich REINECKE's Ammonium-Diamminchromrhodanid, und einige daraus dargestellte Verbindungen. Was aber für Verbindungen des Radikals NO_2 gilt, gilt ja in noch höherem Grade für die des Radikals CNS. Wie NO_2 bald als $\text{N}^{\text{V}} \cdot \text{O}_2$, bald als $\text{O}^{\text{III}} \cdot \text{N} \cdot \text{O}$ auftritt, so tritt ja CNS bald als $\text{S}^{\text{V}} \cdot \text{N} \cdot \text{C}$, bald als $\text{N}^{\text{II}} \cdot \text{C} \cdot \text{S}$ auf, und viele Doppelsalze der salpetrigen und der Rhodanwasserstoffsäure sind, nach allem zu urteilen, wieder auf etwas andere Weise als die Einzelsalze zu deuten. Hierzu kommt aber noch, daß wir aus der Existenz und dem Verhalten der Thiocyanursäure und der Isothiocyanursäure u. s. w. sicher wissen, daß drei mit einander verbundene Rhodanradikale sich zu einem dreiwertigen Ganzen vereinigen können, und zwar sogar wenigstens auf zwei verschiedene Weisen. Aus dieser besonderen Neigung könnte man sich dann wohl erklären, sowohl daß REINECKE's Salz, das 4 Rhodangruppen hält, nur die eine abspaltet, und daß die so entstehende Verbindung keine Ionen enthält. Eben was G. RICHTER widerlegen wollte, nämlich daß $(\text{NO}_2)_3$ als trivalentes Komplex auftreten kann, ist ja für $(\text{CNS})_3$ ganz gewöhnlich. Und wenn er eine Isomerie nachweist (die zwei Verbindungen $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2(\text{CNS})_3$, welche er mit meiner Theorie unvereinbar hält, so trifft es sich im Gegenteil so, daß diese Verbindungen eben mit WERNER's Theorie unvereinbar sind, weil ein Oktaeder nun einmal nicht mehr als 6 Ecken hat, hier aber 7 Atomgruppen sind, welche alle mit dem Chromatom verbunden sein sollten. Näher auf die Deutung der zwei verschiedenen Aquosalze einzugehen, dazu finde ich keine Veranlassung. Sie fordern eine eingehendere Untersuchung, bevor sich überhaupt etwas über ihre Konstitution sagen läßt. Es ist ja nicht einmal sicher, daß sie Diaquoverbindungen sind. Ihr Verhalten gegen Metallsalze scheint wenigstens in ganz andere Richtung zu zeigen.

reihe mit den Flavosalzen durch einen Unterschied in den NO_2 -Gruppen bedingt ist, verneint er, im Gegentheil nimmt er eine Ortsisomerie an:

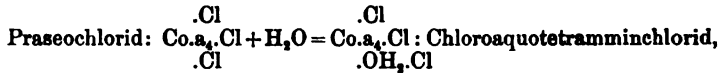
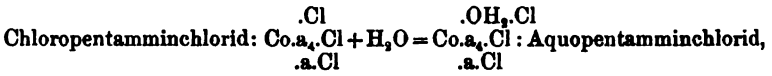


Die Croceosalze gehören nach ihm zu der Praseoreihe, die Flavosalze zu der übrigens ganz unbekannten Ammoniakvioleoreihe. Damit stimmt, daß Praseosalze bei Erwärmen mit salpetriger Säure in Croceosalze übergeben. Bei dieser Annahme bleibt aber unverständlich: 1. daß die zwei NO_2 -Gruppen in den Croceosalzen, obwohl identisch und, als dem Kobaltatom koordiniert, genau auf dieselbe Weise gebunden, sich gegen Säuren ganz verschieden verhalten, indem die eine dadurch sehr leicht eliminiert wird, die andere nicht; 2. daß selbst beim Kochen mit Salzsäure kein Praseosalz gebildet wird, und 3. daß im Gegenteil eben die Flavosalze beim Erwärmen mit Salzsäure Praseosalz in erheblicher Menge bilden.¹ Man könnte meinen, daß WERNER, ohne sonst sein System zu ändern, wohl auf diesem Punkt mit mir annehmen könnte, daß in den Croceosalzen das eine NO_2 eine Nitro-, das andere eine Nitritogruppe wäre, während die Flavosalze eine Dinitritogruppe enthielten. Dadurch würden allerdings obige Schwierigkeiten gehoben werden, aber zugleich würde eine Ortsisomerie zwischen den Croceo- und Flavosalzen ganz überflüssig werden, der einzige Grund zu der Annahme von Ammoniakvioleosalzen wegfallen, unter allen Kobalt-, Chrom-, Rhodium- und Iridiumammoniaksalzen nicht auch nur ein Salz sich vorfinden, das ein elektronegatives Radikal in einer Ecke des Quadrats hätte, die Möglichkeit solcher Verbindungen also in hohem Grade unwahrscheinlich und dadurch die Sachlage für WERNER's Theorie noch bedenklicher werden.

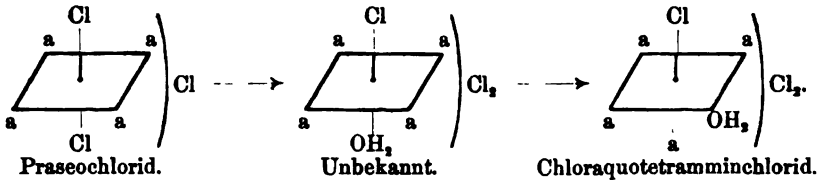
Aus dem eben angeführten Grunde haben die Ammoniakvioleosalze eine ungemeine Wichtigkeit in WERNER's Theorie, und er sucht daher ihre Existenz aufrecht zu erhalten selbst mit Aufopferung der Einfachheit. Schon oben (S. 110 unten) erwähnte ich, daß er früher Chloro-Aquotetramminchlorid zu der Praseoreihe rechnete,

¹ Z. anorg. Chem. 14, 408.

während er jetzt, nachdem ich gezeigt hatte, daß es mit salpetriger Säure Flavochlorid liefert, annimmt, daß es zu der Violeoreihe gehört. Obwohl es aus Praseochlorid entsteht unter genau denselben Bedingungen (Erwärmen mit ganz verdünnter Säure) und noch leichter wie Aquopentamminchlorid aus Chloropentamminchlorid, und obwohl der Prozeß in beiden Fällen derselbe ist, nämlich Substitution von OH_2Cl statt Cl :



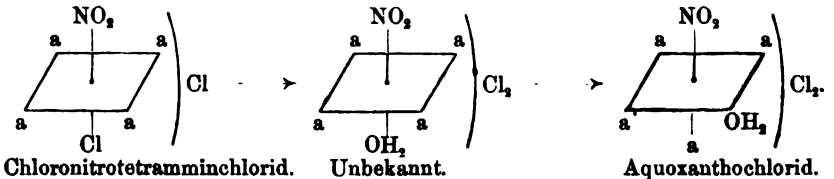
so soll das Salz nun¹ nach folgendem Schema gebildet werden:



Um die Existenz der Ammoniakvioleosalze aufrecht zu erhalten, muß WERNER also bei diesem einfachen Prozeß eine unbekannte Verbindung und die Umlagerung einer NH_3 - und einer OH_2 -Gruppe annehmen, für welche sonst nichts spricht.² Und solche unbekannte Verbindungen und solche Umlagerungen müssen überall, wo Praseo-

¹ *Z. anorg. Chem.* 15, 148.

² In einem ganz analogen Falle findet die angenommene Umlagerung thatsächlich nicht statt, und die „Eigentümlichkeit des Wassermoleküls, die Orthostellung zum negativen Radikal zu bevorzugen“ (*Z. anorg. Chem.* 15, 148), zeigt sich thatsächlich nicht. Chloronitrotetramminchlorid muß zu der Praseoreihe gehören, weil es so ausnehmend leicht aus Croceosalzen entsteht, und es geht mit der größten Leichtigkeit in Aquoxanthochlorid über. Wir sollten daher haben:



Aber das gebildete Aquoxanthochlorid giebt mit Natriumnitrit und Säure keineswegs Flavosalz, sondern die berechnete Menge Croceosalz. Eine Umlagerung kann somit nicht stattgefunden haben.

salze in andere Salzreihen übergehen, angenommen werden, z. B. wenn sie mit kohlens. Ammon in Karbonatotetramminsalze,¹ oder wenn sie mit Oxalsäure in Oxalotetramminsalze,² oder wenn sie mit verdünntem Natron in basische Diaquotetramminsalze übergehen. Denn alle diese Salzreihen rechnet WERNER zu den Violeosalzen. Umgekehrt muß eine Umlagerung in entgegengesetzter Richtung und Bildung unbekannter Verbindungen als Übergangsglieder stattfinden, wenn Flavosalze mit Salzsäure Praseosalz, oder wenn alle sonstige Tetramminsalze beim Auflösen in konz. Schwefelsäure und Zutropfen von Salzsäure saures Praseosulfat bilden. Ich glaube, man muß zugeben, daß die ältere Theorie, welche bei allen diesen Prozessen keine Umlagerung und keine unbekannten Verbindungen braucht, wenigstens den Vorzug der Einfachheit hat.

Und trotz diesen zahlreichen Umlagerungen kann WERNER nicht die Existenz der Ammoniakvioleosalze beweisen. Er findet, daß Croceosalze aus Praseosalzen entstehen und daher zu derselben Reihe gehören. Aber er nimmt an, daß die mit den Croceosalzen isomeren Flavosalze aus einer mit den Praseosalzen isomeren, aber unbekannten Reihe Violeosalzen gebildet werden können, und aus dieser Annahme schließt er weiter, daß, da die Flavosalze aus Chloro-Aquotetramminsalzen entstehen, müssen die letzteren zu der Ammoniakvioleoreihe gehören. Das ist eine Schlusfolgerung, die auf einer Annahme beruht, aber kein Beweis. Thatsächlich kennt man kein mit Praseochlorid isomeres Violeochlorid und keine mit Chloro-Aquotetramminchlorid oder mit den übrigen, zu der Violeoreihe gerechneten Salzen isomere Praseoverbindungen.

Der eben angeführte Fall ist nun keineswegs der einzige, wo WERNER's Oктаëderformeln Isomerien verlangen, welche niemals beobachtet sind. Obgleich er die Vorstellung aufgegeben hat, daß die elektronegativen Ionen in verschiedenen Hauptschnitten seines Oктаëders liegen und dadurch Isomerien bedingen könnten, bleiben doch nicht wenige Fälle zurück, wo nach seiner Theorie Isomerien, welche die ältere Theorie nicht voraussetzt, und welche vollständig unbekannt sind, existenzfähig sein müßten. So sollten nach WERNER's Theorie:

¹ *Z. anorg. Chem.* 14, 409.

² Ebendasselbst 11, 430.

1. Alle Verbindungen $(Ma_4X_2)Y$, alle Verbindungen $(Ma_4R)Y$ und alle Verbindungen $(MX_4a_2)R$ in zwei Modifikationen vorkommen, somit Ammoniakpraseosalze, Dinitrotetramminsalze, Karbonatotetramminsalze, Oxalotetramminsalze, Sulfitotetramminsalze,¹ Diamminnitrite. Nur von den Dinitrotetramminsalzen sind zwei isomere Reihen bekannt, deren Isomerie jedoch, was sogleich näher erörtert werden soll, wahrscheinlich auf andere Weise erklärt werden muß.

2. Die Verbindungen $(Ma_4h_2)X_3$ sollten in zwei Formen existieren. Man kennt nur die Diaquotetramminsalze.

3. Von Verbindungen $(Ma_3hCl_2)X$ und $(Ma_3(NO_2)_2)Cl$ sollten drei isomere Formen existieren. Man kennt von den ersten mit Sicherheit (vergl. S. 3) nur die Dichrosalze und nur ein Dinitrotriamminchlorid. Das Triamminnitrit sollte in zwei Formen existenzfähig sein. Nach meinen eingehenden Untersuchungen² über diesen Punkt glaube ich sicher, daß nur eine vorkommt.

4. Alle Verbindungen $(Ma_4hX)Y_3$ und $(Ma_4XY)Z$ sollten in zwei isomeren Modifikationen vorkommen, so die Chloro-Aquotetramminsalze, die Aquoxanthosalze, das Chloronitrotetramminchlorid. Keine derselben sind in mehr als einer Modifikation bekannt.

5. Es sollten sich fünf isomere Reihen Dichloro-Diaquodiamminsalze und ebenfalls fünf isomere Reihen Dinitro-Diamminoxalate vorfinden. Nur eine von jedem ist bekannt.

Dagegen ist nach WERNER's System jetzt nur eine Reihe Nitropentamminsalze möglich, es sei denn, daß er mit mir einen Unterschied zwischen Nitro- und Nitritverbindungen annimmt. Aber zwei sind bekannt, nämlich die Xantho- und die Isoxanthosalze.³ Nun ist allerdings die Art, in der sich WERNER über denselben ausspricht,⁴ nämlich daß „man unwillkürlich zur Annahme gedrängt wird, in diesen beiden Salzreihen analoge Verbindungsreihen zu erblicken“, nicht klar, kann jedoch wenigstens so gedeutet werden, daß auch er sie als analog betrachtet, nur mit einem Unterschied in den NO_2 -Gruppen. Daß nun wirklich ein derartiger Unter-

¹ Ganz abgesehen von den Isomerien, welche durch die verschiedene Funktion der schwefligen Säure als $HO\overset{IV}{S}O.OH$ und als $H\overset{VI}{S}O_2.OH$ bedingt sein können; denn solche sind auch nach der älteren Theorie möglich.

² *Z. anorg. Chem.* 13, 172.

³ Ebendasselbst 5, 169. 172 ff.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 513.

schied besteht, finde ich nach folgenden Versuchen in hohem Grade wahrscheinlich. Wird ganz frisch dargestelltes Isoxanthochlorid mit normaler Schwefelsäure einen Augenblick ganz schwach erwärmt, so löst es sich, unter Entwicklung von salpetriger Säure, in Gestalt von gewöhnlichem Roseosulfat. Die Lösung giebt mit H_2PtCl_6 und mit $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ die gewöhnlichen Roseosulfatreaktionen, und die Fällungen sind fast ganz vollständig. Ebenso löst sich frisches Isoxanthochlorid unter Entwicklung von salpetriger Säure bei ganz kurzem und schwachem Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure. Die Lösung enthält Roseochlorid und wird auf gewöhnliche Weise durch Ferridcyankalium und unter Abkühlung mit konz. Salzsäure gefällt. Der letzte Niederschlag ist Roseochlorid und geht, mit der Flüssigkeit einige Minuten im Wasserbade erhitzt, vollständig in Chloropentamminchlorid über. Hiernach kann es kaum zweifelhaft sein, daß die Isoxanthosalze Nitritopentamminsalze sind, und es wird dadurch überaus wahrscheinlich, daß die isomeren, aber weit beständigeren Xanthosalze als Nitropentamminsalze aufzufassen sind. Aber wenn dem so ist, sehe ich nicht ein, warum nicht der nämliche Unterschied zwischen den zwei NO_2 -Gruppen in den Croceosalzen auf derselben Ursache beruhen sollte. Auch Croceochlorid entwickelt schon beim Kochen mit normaler Salzsäure die eine NO_2 -Gruppe als salpetrige Säure und geht in Aquoxanthochlorid über. Ja bloß beim Erhitzen von 1 g Croceochlorid mit 4 ccm normaler Salzsäure, 6 ccm Salmiaklösung (1 : 15) und 10 ccm Wasser eben bis zum Lösen des Salzes entwickelt sich Stickstoff in reichlicher Menge, die Flüssigkeit wird dunkelrot und erstarrt fast beim Erkalten durch auskristallisierendes Aquoxanthochlorid. Weder Krystalle noch Mutterlauge enthält Croceochlorid in erkennbarer Menge. Sowohl die Lösung der Krystalle wie die Mutterlauge werden durch Ammoniumoxalat fast vollständig gefällt (Croceosalze geben mit diesem Reagens keinen Niederschlag). Mit verdünnter Salpetersäure geben beide keine Nadeln von Croceonitrat,¹ sondern beim Stehen Aquoxanthonitrat in kleinen Oktaëdern. Aus beiden scheidet Ammoniumsulfat (1 : 5) keine quadratische Tafeln von Croceosulfat, sondern rhomboidale Tafeln von 62° , somit Aquoxanthosulfat aus.

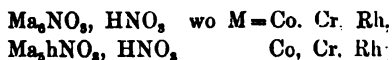
Es ist daher vermeintlich unzweifelhaft, daß das eine NO_2 in den Croceosalzen als Nitritogruppe vorhanden ist. Dann aber werden

¹ Vergl. *Z. anorg. Chem.* 17, 471 und 472 unten.

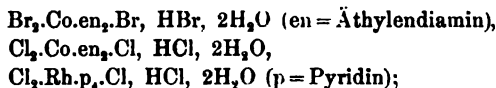
die Flavosalze, welche einen solchen Unterschied zwischen den 2NO_2 -Gruppen nicht zeigen, indem die letzteren durch Salzsäure schon in der Kälte und noch leichter in der Hitze¹ gleichzeitig eliminiert werden, natürlich als Dinitrito- oder vielleicht als Dinitrotetramminsalze aufzufassen sein.

Auch in diesen Beziehungen, nämlich betreffend die Zahl der Isomeren und die Erklärung der Isomeren der Nitropentammin- und Dinitrotetramminsalze scheint mir die ältere Theorie besser mit den Thatsachen zu stimmen als die WERNER's.

Wenn aber die letztere somit zahlreiche Verbindungen verlangt, welche nie beobachtet sind, und für deren Existenz eigentlich nur WERNER's Theorie spricht, so giebt es andererseits zahlreiche Verbindungen, welche thatsächlich existieren, und welche diese Theorie nicht erklären kann. Die Schwierigkeiten, welche das Dinitrotri-aminchlorid, die Sulfato-, Oxalo-, Sulfitopentamminsalze (bezw. Tetramminsalze), die HOFMANN'schen thiokohlensauren Salze, die Oxy- und Anhydrooxykobaltamminsalze, die verschiedenen Imidooktamminsalze, die Dinitrodiamminoxalate, die Diamminnitrite, die Croceo- und Flavosalze für WERNER's Theorie darbieten, habe ich oben erörtert. Aber außerdem giebt es noch andere Metallammoniaksalze von den hier zu betrachtenden Reihen, von welchen es mir gar nicht klar ist, wie sie sich überhaupt nach seiner Theorie deuten lassen. So die sauren Hexammin- und Aquotetramminnitrate²



so die sauren Bromo- und Chloro-Äthylendiamminpraseosalze und ein entsprechendes Rhodiumpyridinsalz:³



so das saure Flavonitrat⁴ und ein entsprechendes Kaliumsalz, das ich vor kurzem beschrieb:⁵

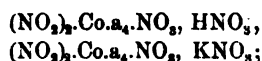
¹ *Z. anorg. Chem.* 14, 408.

² *Journ. pr. Chem.* [2] 44, 63.

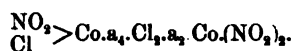
³ Ebendasselbst 39, 24, 25; 41, 444.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 5, 166.

⁵ Ebendasselbst 17, 473.



so das Chloronitrotetrammin-Dinitrodiamminchlorid:¹



Besonders scheint auch die Verbindung $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{a}_2]_2 \text{C}_2\text{O}_4$,² man betrachte sie nun als Dinitrodiammin-Oxalat oder als Dinitrodiammin-Dinitrodiamminoxalat, gar nicht mit WERNER's Theorie vereinbar zu sein. Er hat allerdings versucht, das Salz in sein System einzuzwängen,³ aber das geschieht so, daß er annimmt, C_2O_4 nehme in den Oxalopentamminsalzen eine, in den Oxalotetramminsalzen zwei und in dem Dinitrodiamminoxalat vier Koordinationsstellen ein. Es ist klar, daß man mit solchen Annahmen alles mögliche beweisen kann. Dasselbe gilt von der Art, wie G. RICHTER⁴ das von O. NORDENSKJÖLD dargestellte $\text{Cr} \cdot \text{a}_2(\text{OH})_2(\text{CSN})_3$ und eine von RICHTER selbst dargestellte isomere Verbindung erklären will. Um sie nämlich in WERNER's System einzubringen, nimmt er einfach an, ohne auch nur einen Grund dafür anzuführen, daß hier 2 Wassermoleküle als eines wirken. Solche ganz willkürlichen Annahmen entziehen sich einer ernsten Kritik, und wie G. RICHTER überhaupt eine solche Behauptung aufstellen kann, ist fast unbegreiflich, da NORDENSKJÖLD sie für seine Verbindung schon experimentell widerlegt hat,⁵ indem er nachgewiesen hat, daß das eine der zwei Wassermoleküle durch Piperidin und Äthylendiamin und beide durch Anilin ersetzt werden können. Denn obwohl ich in der Polemik gegen die ältere Theorie der Metallammoniaksalze viele sonderbare Schlussfolgerungen gewöhnt bin, kann ich doch kaum glauben, daß man behaupten will, daß auch 2 Mol. Anilin oder 1 Mol. Wasser + 1 Mol. Piperidin „bimolekular“ wirken und 1 Mol. NH_3 oder 1 Mol. Wasser ersetzen können.

Aber zu diesen Verbindungen, welche für WERNER's Theorie ernste, und in den meisten Fällen wohl kaum überwindliche Schwierig-

¹ Z. anorg. Chem. 13, 183 f.

² Ebendasselbst 11, 451.

³ Ebendasselbst 14, 26.

⁴ Ebendasselbst 15, 269.

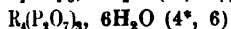
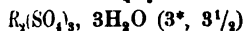
⁵ Ebendasselbst 1, 189 f.

keiten darbieten, gesellen sich nun die zahlreichen wasserhaltigen Salze. Ich will mich nicht dabei aufhalten, daß eine große Zahl der gewöhnlichsten Salze (Chlorkalium, Salpeter, Soda, Glaubersalz, gewöhnliches Natriumphosphat, Natriumpyrophosphat, Borax, Natriumthiosulfat, Kupfervitriol, Eisenvitriol, die Alaune u. s. w.) entweder gar nicht oder nur durch sehr gewagte Hypothesen sich in WERNER's System einordnen lassen, sondern mich nur an die hier zu besprechenden Metallammoniaksalzen halten. Ich muß diese Salze so kurz wie möglich anführen, um einen Begriff zu geben einerseits davon, wie zahlreich derartige Fälle sind, andererseits von der Unmöglichkeit, dieselben in WERNER's System hineinzubringen, selbst mit so gewagten Hypothesen, wie das $(H_2O)_2$ „bimolekular“, oder daß SO_4, H_2O als SO_4 wirken kann. In nachfolgender Zusammenstellung bezeichnen die in Parenthese zugefügten Zahlen die Wassermoleküle, welche bei 100° weggehen; diejenigen, welche mit einem Stern versehen sind, bezeichnen die, welche schon neben Vitriolöl entweichen.¹

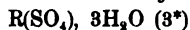
1. Hexaminsalze.		2. Aquopentamminsalze.	
$M a_6 = R$		$M a_5 h = R$	
RCl_3, H_2O	$M = Cr (1^*), Rh (1^*)$	$R_2(PtCl_6)_2, 2H_2O$	$M = Co (3)$
$R_2(PtCl_6), 2H_2O$	$Co (1), Cr (1)$	$R_2(PtCl_6), H_2O$	$Co (3)$
$R_2(PtCl_6)_2, H_2O$	$Co (0), Rh (0)$	$R_2(PtCl_6)_2, 6H_2O$	$Co (5)$
$R_2(PtCl_6)_2, 6H_2O$	$Co (3), Co (3), Rh (3)$	$R(HgCl_4)_2, H_2O$	$Co (2), Cr$
$R(HgCl_4)_2, H_2O$	$Co (0^*), Cr (0^*)$	$R_2(Br_2(PtBr_6)_2), 2H_2O$	$Co (4), Cr (4)$
$R_2(Br_2(PtBr_6)_2), 2H_2O$	$Co (1)$	$R_2(PtBr_6)_2, 4H_2O$	$Co (4)$
$R_2(PtBr_6)_2, 4H_2O$	$Cr (4)$	$R(S_4O_6)_2, H_2O$	$Co (2), Cr (2)$
$R_2(SO_4)_2, 5H_2O$	$Co (4), Cr (4^*), Rh (4)$	$R_2(SO_3)_2, H_2O$	$Co (1 \text{ bei } 80^\circ)$
$R(PO_4)_2, 4H_2O$	$Co (4), Cr (4^*), Rh (4^*)$	$R_2(SO_4)_2, 3H_2O$	$Co (4), Cr (4), Rh (4^{1/2})$
$R_2(PO_4H)_2, 4H_2O$	$Co (3)$	$R(NO_3)_2, H_2O$	$Co (1), Rh (1)$
$R_2(P_2O_7)_2, 20H_2O$	$Co (15^*)$	$R_2(PtCl_6)_2, H_2O$	$Co (1), Rh (1)$
$R_2(P_2O_7Na)_2, 23H_2O$	$Co (22), Cr (21^*), Rh (22)$	$R_2(PO_4H)_2, H_2O$	$Co (2)$
$R_2(C_2O_4)_2, 4H_2O$	$Co, Cr (0^*)$	$R_2(PO_4H)_2, 4H_2O$	$Co (5), Rh (5)$
$M en_3 = R$		$R_2(P_2O_7)_2, 12H_2O$	$Co (6^*)$
$RCl_3, 3H_2O$	$M = Co (3)$	$R_2(P_2O_7Na)_2, 23H_2O$	$Co (23), Rh (23)$
$R_2(PtCl_6)_2, 12H_2O$	$Co (12)$	$R_2(C_2O_4)_2, 4H_2O$	$Co (0^*)$
		$R_2(C_2O_4)_2, 6H_2O$	$Co (6)$

¹ $a = NH_3$, $h = OH_2$, $en = \text{Äthylendiamin}$, $p = \text{Pyridin}$.

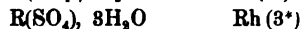
3. Diaquotetramminsalze.



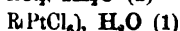
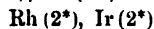
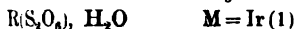
4. Jodopentamminsalze.



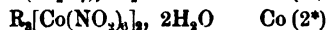
5. Bromopentamminsalze.



6. Chloropentamminsalze.



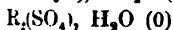
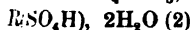
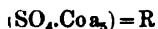
7. Nitratopentamminsalze.



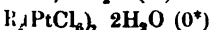
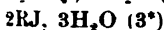
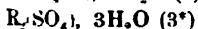
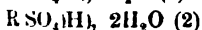
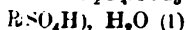
8. Nitropentamminsalze.



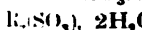
9. Sulfatopentamminsalze.



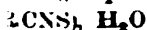
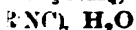
10. Oxalopentamminsalze.



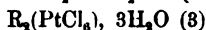
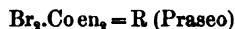
11. Sulfitopentamminsalze.



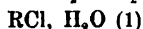
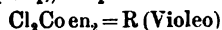
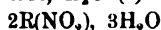
12. Sulfitoäquotetramminsalze.



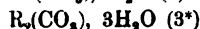
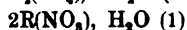
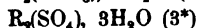
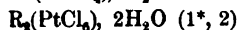
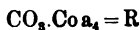
13. Dibromotetramminsalze.



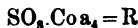
14. Dichlorotetramminsalze.



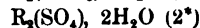
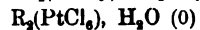
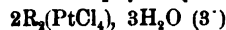
15. Karbonatotetramminsalze.



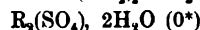
16. Sulfitotetramminsalze.



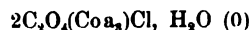
17. Oxalotetramminsalze.



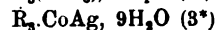
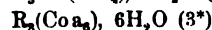
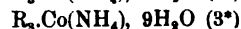
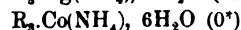
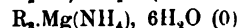
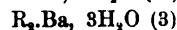
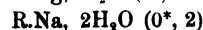
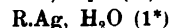
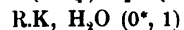
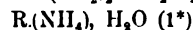
18. Dinitrotriamminsalze.



19. Oxalotriamminchlorid.



20. Dinitrodiamminoxalate.

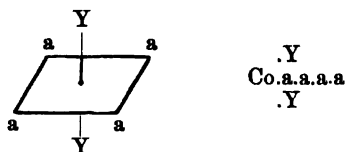


Um nicht diese Liste unnötig zu verlängern, lasse ich die complexen Metallammoniaksalze weg, unter welchen doch sehr viele wasserhaltig sind.

So lange man sich mit allgemeinen Betrachtungen begnügt über den engen Zusammenhang zwischen den ammoniak- und wasserhaltigen Salzen, oder über die Ableitbarkeit der wasserhaltigen Salze von höheren Typen, oder über die ganz natürliche Annahme, daß die einzelnen Bestandteile höherer molekularer Gebäude in den einfachsten Raum- oder Flächenfiguren geordnet sind, kann bei einem flüchtigen Anblick manches denkbar scheinen. Hier sind aber die verschiedensten wasserhaltigen Salze einer eingehend untersuchten Gruppe Metallammoniaksalze zusammengestellt, und dieser Reihe gegenüber steht WERNER's Theorie mit ihrem Anspruch, dieselbe erklären zu können, vollständig machtlos, indem, soweit ich zu sehen vermag, fast für jedes Salz eine neue Hypothese nötig ist. Ich glaube, daß es besser ist, mit der älteren Theorie eine Aufgabe, welcher unsere bisherigen Kenntnisse noch nicht gewachsen sind, vorläufig liegen zu lassen, als allerlei Möglichkeiten zu diskutieren, von welchen nur so viel gewiß ist, daß sie eben nur Möglichkeiten sind.

Ich habe nun die ältere Theorie mit WERNER's System, insofern dasselbe die Metallammoniaksalze betrifft, von allen wesentlichen Gesichtspunkten und so objektiv wie es mir möglich gewesen, verglichen, und ich bin jetzt noch mehr als früher davon überzeugt, daß BLOMSTRAND's Theorie mit den von mir angebrachten Änderungen immerhin am besten alle thatsächlichen Verhältnisse in der Chemie der Metallammoniaksalze in Übereinstimmung mit unserem ganzen chemischen Lehrgebäude erklärt. Es war mir darum zu thun, die Frage zu prüfen eben WERNER's Theorie gegenüber. Denn er ist der Einzige, welcher versucht hat, eine neue Theorie durchzuführen mit Berücksichtigung aller Einzelheiten. Er hat sich nicht mit flüchtigen Andeutungen begnügt, womit gar nichts anzufangen ist, wenn man sie auf die in dieser und früheren Arbeiten besprochenen Verbindungen anwenden will. Er hat außerdem das Verdienst, nicht nur durch manche treffende und geistreiche Bemerkung zu neuen Arbeiten angeregt zu haben, sondern hat selbst viele neue, interessante und wichtige Thatsachen an den Tag gebracht, und ich hoffe, daß er noch vieles Neue ans Licht bringen wird.

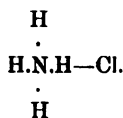
Die schwache Seite seiner Theorie ist die Oktaëderformel. Vergleicht man dieselbe mit dem Ammoniumradikal meiner Formeln:



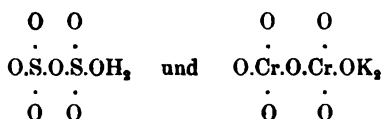
so sind sie einander äusserst ähnlich. Y kann in beiden durch NH_3 , OH_2 oder ein elektronegatives Radikal (Cl , NO_2 , NO_3 u. s. w.) ersetzt werden. Ebenfalls kann in beiden 1 oder 2 von den 4a durch OH_2 ersetzt werden. Bei näherer Betrachtung wird man aber finden, daß fast alle in dieser Arbeit nachgewiesenen Schwächen der WERNER'schen Theorie sich darauf zurückführen lassen, daß er die 6 Plätze in seinem Oktaëder gleichwertig annimmt, während die ältere Theorie eben ihre Stärke darin hat, daß sie das nicht thut, sondern einen bestimmten Unterschied zwischen ein-, zwei-, drei- und viergliedrigen Ammoniakgruppen festhält. Obgleich nun die Oktaëderformel zweifellos ursprünglich der Ausgangspunkt für WERNER's ganze Theorie der anorganischen Verbindungen war, so scheint sie nicht eine notwendige Konsequenz derselben zu sein, so wie er sie später entwickelt hat. Vielmehr scheint die Oktaëderformel den Charakter von etwas Zufälligem oder Willkürlichem zu haben und außerdem in sich selbst einen Widerspruch zu enthalten. Wenn 1 Atom Chlor oder ein anderes elektronegatives Radikal z. B. mit dem trivalenten Kobaltatom koordiniert gedacht wird und nicht eine Valenz desselben absättigt, so ist es unverständlich, warum das so gebildete Radikal $\text{Co} \cdot a_6 \text{Cl}$ nur zweiwertig ist, sich nur mit zwei elektronegativen Ionen verbindet und nicht ebenso gut wie $\text{Co} \cdot a_6$ dreiwertig wirkt. Sättigt das Chloratom andererseits eine Valenz des Kobaltatoms, so ist es nicht koordiniert, denn die koordinierten Atomgruppen ändern ja nicht die Valenz des Metallatoms. Dann versteht man allerdings, daß das Radikal $\text{CoCl} \cdot a_6$ nur zweiwertig ist, aber es kann nun gar kein Oktaëder zu stande kommen, denn es sind in diesem Falle nur 5 koordinierte Atomgruppen vorhanden. Notwendig für WERNER's System ist die Oktaëderformel nun jedenfalls nicht, wie ich jetzt zeigen will, indem ich nur die Konsequenzen ziehe von seinen eigenen Betrachtungen in der Abhandlung über Oxyosalze und Molekülverbindungen.¹ Er betrachtet hier Salmiak als eine koordinierte Ver-

¹ Z. anorg. Chem. 9, 382.

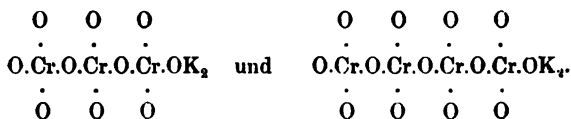
bindung, wo das elektronegative Ion nicht direkt an Stickstoff gebunden ist:



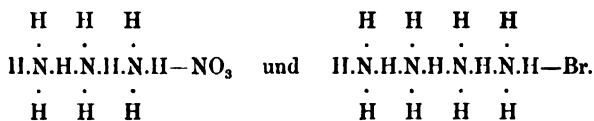
In derselben Arbeit faßt er Pyroschwefelsäure und Kaliumdichromat als



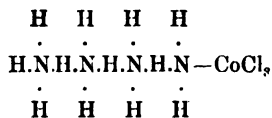
auf, und man darf sicher meinen, daß er auch MITSCHERLICH's Kaliumtrichromat und SIEWERT's Kaliumtetrachromat auf dieselbe Weise auffaßt, somit als:



Wir haben hier eine Auffassungsweise, die vielfach an BERZELIUS' Formeln, $2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{CrO}_3 + \text{K}_2\text{O}$, $3\text{CrO}_3 + \text{K}_2\text{O}$, $4\text{CrO}_3 + \text{K}_2\text{O}$, erinnert. Aber von BERZELIUS zu BLUMSTAND ist der Weg gewöhnlich nicht lang. In Übereinstimmung mit obiger Auffassung der polychromsauren Salze darf man wohl annehmen, daß WERNER auch die Verbindungen 3NH_3 , HNO_3 von KURILOFF¹ und 4NH_3 , HBr von TROOST und BACKHUIS-ROOZEBOOM auf dieselbe Weise auffaßt, also:



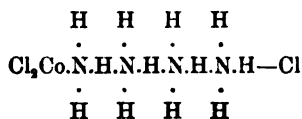
Konsequent hiermit würde es sein, z. B. Praseokobaltchlorid als



aufzufassen, also an CLAUS' Anschauung von den Metallammonialsalzen erinnernd. Da doch in diesem Salze nur 1 Chloratom Ion ist,

¹ Zeitschr. phys. Chem. 25, 108.

und die Ordnung natürlich gleichgültig ist, so wird Praseochlorid, immer in Übereinstimmung mit WERNER's obiger Deutung der di- und trichromsauren Salze, als



aufgefaßt werden können, eine Annahme, die vielfach an meine Praseochloridformel:



erinnert, aber gar nichts mit der Oktaëderformel Gemeinschaftliches hat. Vielleicht werden WERNER's und meine Theorien somit doch in eine höhere Einheit aufgehen.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, September 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Sept. 1898.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

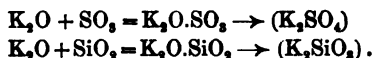
ALFRED WERNER.

XV. Abhandlung.

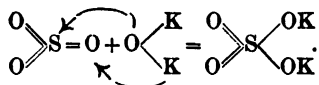
Über Chlorosalze.¹

Unter Verbindungen zweiter Ordnung verstehen wir solche, die durch Vereinigung von Verbindungen erster Ordnung (einfacher Moleküle, wie Oxyde, Chloride, Bromide, Sulfide u. s. w.) entstehen.

So sind z. B. die Sauerstoffsalze Verbindungen zweiter Ordnung, weil sie durch den Zusammentritt zweier Verbindungen erster Ordnung, nämlich zweier Oxyde, gebildet werden:



Die Valenzlehre erklärt die Bildung der Sauerstoffsalze bekanntlich, unter Zuhilfenahme der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs, durch die Fähigkeit der zweiwertig gebundenen Sauerstoffatome in Hydroxylgruppen oder substituierte Hydroxylgruppen überzugehen, also z. B. die Bildung des Kaliumsulfates nach folgendem Schema:



Dieser scheinbar so einfachen und klaren, aber dennoch unrichtigen Erklärung der Salzbildung haben wir es zuzuschreiben, daß die Konstitutionslehre der anorganischen Verbindungen im

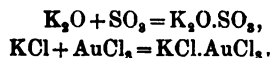
¹ Die vorliegende Mitteilung ist zuerst in der *Vierteljahrsschr. d. Nat.-Ges.* in Zürich, Jahrg. 41, 1896, S. 254, veröffentlicht worden. Die hier erfolgende Publikation möge als Einleitung zu Mitteilungen dienen, die experimentelles Material zur Begründung der gegebenen Entwicklungen bringen sollen.

Anfangsstadium stehen geblieben ist. Dadurch, daß diese Erklärung einerseits auf der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs und andererseits auf der leichten Beweglichkeit bestimmter damit verbundener Radikale aufgebaut ist, entzieht sie den Erörterungen über die Konstitution zahlreicher anderer Verbindungen zweiter Ordnung, die diesen Bedingungen nicht genügen, so z. B. den Erörterungen über die Konstitution der durch Vereinigung von Fluoriden, Chloriden, Bromiden, Jodiden u. s. w. sich bildenden Verbindungen, die notwendige Grundlage, weil die in den Thatsachen so klar zu Tage tretende Analogie mit den Sauerstoffverbindungen durch die Valenzformeln nur gezwungen und unvollständig wiedergegeben wird. Infolgedessen werden heute alle Verbindungen, deren Konstitution die Valenzlehre nicht in irgend einer Weise nach ihrem allgemeinen Formelschema entwickeln kann, einfach als nebensächliche Verbindungen oder Molekülverbindungen auf die Seite gestellt.

So finden wir denn, daß die Konstitution von mehr als $\frac{2}{3}$ aller anorganischen Verbindungen noch ganz unklar ist, und ich glaube deshalb, daß wir uns über kurz oder lang dazu bequemen werden müssen, das Gebäude unserer Theorien so umzubauen, daß alle Verbindungen darin ihren Platz finden und nicht ganze Klassen einfach ausgeschlossen werden.

Betrachten wir ohne vorgefaßte Meinung die Verbindungen zweiter Ordnung, so erkennen wir sofort, daß die Gesetze ihrer Bildungen sie in so nahe Beziehung bringen zu den Sauerstoffsalzen, daß ohne weiteres ihre Zugehörigkeit zur gleichen Verbindungsklasse zugegeben werden muß. Es mag dies hier im speziellen für die durch Vereinigung von Chloriden entstehenden Verbindungen nachgewiesen werden.

Wie sich zwei Oxyde, z. B. K_2O und SO_3 , mit einander vereinigen, unter Bildung eines Salzes, Kaliumsulfat, genau so vereinigen sich die beiden Chloride KCl und $AuCl_3$, indem eine neue Verbindung entsteht, der keine Theorie ihre analoge Bildung absprechen kann:



Bezeichnen wir, in chemischem Sinne, Kaliumsulfat als ein Salz, so muß diese Bezeichnung unbedingt auch dem Kaliumgoldchlorid zukommen; das erstere ist ein Sauerstoffsalz, das letztere ein Chlorosalz: Kaliumchloroaurat; beide Salze sind Verbindungen zweiter Ordnung.

Wenn nun die Bildung des Kaliumsulfats in der Weise vor sich geht, daß der Sauerstoff des Kaliumoxyds in direkte Bindung mit dem Schwefelatom des Schwefeltrioxyds tritt, so ist nicht einzusehen, warum das Chlor des Chlorkaliums bei der Vereinigung des letzteren mit Goldchlorid nicht in direkte Bindung mit dem Goldatom treten sollte. Die Valenzlehre verneint bekanntlich diese Möglichkeit, doch konnte dieselbe durch den Versuch in verschiedenen Fällen sicher nachgewiesen werden.¹ Wir sehen uns deshalb gezwungen, diesen Standpunkt der Valenzlehre zu verlassen und sämtliche Verbindungen zweiter Ordnung als gleiche Konstitution darbietende und nach denselben Gesetzen sich bildende chemische Verbindungen in eine Klasse einzureihen, wodurch sich für die oben erwähnten Beispiele folgende Strukturformeln ergeben:



Die Zahl der Chlorosalze ist fast größer als diejenige der Sauerstoffsalze, und ihre eingehendere Betrachtung rechtfertigt sich um so mehr, als diese Verbindungen, weil nur Doppelsalze, bis jetzt meist nur eine nebensächliche Behandlung erfahren haben. In neuester Zeit haben allerdings die Arbeiten von REMSEN, H. L. WHEELER, H. L. WELLS und ihren Schülern einen systematischen Ausbau des ganzen Gebietes angebahnt. Doch sind bis jetzt nur die Alkalisalze und Ammoniumsalze einigermaßen vollständig untersucht worden, und ich werde mich deshalb in den folgenden Betrachtungen auf diese beschränken, um so mehr, als ihre relativ einfache Zusammensetzung sie am geeignetsten zu einer einleitenden Arbeit auf diesem Gebiete erscheinen läßt.

Die Salze der organischen Ammoniumbasen schließen sich andererseits so eng an die Salze des Ammoniums an, daß die Berücksichtigung derselben uns viel brauchbares Material zu unseren Entwicklungen bieten wird.

Der Darstellung und der Untersuchung der Chlorosalze stellen sich im allgemeinen größere Schwierigkeiten entgegen, als es bei den Sauerstoffsalzen der Fall ist. Dies wird im wesentlichen dadurch bedingt, daß viele der als Säureanhydride von Chlorosäuren wirkenden Chloride in wässriger Lösung dissoziiert, und zwar dann in den meisten Fällen elektrolytisch dissoziiert sind, was bei den

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 48.

entsprechenden Anhydriden von Sauerstoffsäuren nicht der Fall ist. Mit der Dissoziation der Chloride ist sehr oft eine Hydratbildung verbunden, z. B. $\text{CoCl}_2 + x\text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2)_x + 2\text{Cl}^-$; infolgedessen haben wir in den wässerigen Lösungen nicht einfache Chloride anzunehmen, sondern Chloride, die durch den Einfluß des Lösungsmittels, speziell des Wassers, in vieler Hinsicht verändert worden sind.

Wir werden somit ganz verschiedene Fälle unterscheiden müssen, wenn wir uns über die Bedingungen, unter denen die Bildung von Chlorosalzen erfolgt, Klarheit verschaffen wollen.

Der einfachste Fall, den wir uns denken können, ist derjenige, in dem sich das als Säureanhydrid der Chlorosäure wirkende Chlorid ohne Lostrennung der Chloratome von dem Atom, an das sie gekettet sind, auflöst. Dieser Fall findet sich wahrscheinlich beim Platinchlorid vor. Ist die Lösung eine rein wässrige, so wird das Wasser hier in den meisten Fällen dieselbe Rolle spielen wie gegenüber den Säureanhydriden von Sauerstoffsalzen, d. h. es wird sich mit denselben zu Säuren verbinden, die dann gleichzeitig Chlor und Sauerstoff enthalten werden. So verhält sich in der That das Platinchlorid, denn nach den Untersuchungen von JÖRGENSEN erhält man auf Zusatz von Silbernitrat zu einer wässerigen Lösung von Platinchlorid nicht etwa Chlorsilber, sondern die Verbindung

$\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right)_2 \text{Ag}_2$; indem sich PtCl_4 mit Wasser vereinigt, entsteht

anscheinend eine zweibasische Säure $\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ (\text{OH})_2 \end{smallmatrix} \right)_2 \text{H}_2$,¹ deren Silbersalz bei Zugabe von Silbernitrat ausfällt. Wesentlich verschieden gestalten sich die Verhältnisse, wenn wir nicht mit rein wässerigen Lösungen arbeiten, sondern denselben gleichzeitig ein Alkalichlorid zusetzen.

Es entsteht dann zwischen dem Wasser und dem Alkalichlorid eine Konkurrenz um die Vereinigung mit dem als Säureanhydrid wirkenden Chlorid, und der Endzustand des Systems wird ein Gemisch von elektrolytisch und hydrolytisch dissoziiertem Chlorsalz sein.

Ist das in der wässerigen Lösung vorhandene säurebildende Chlorid dissoziiert, so ergibt sich ein zweiter Fall, wesentlich verschieden von dem ersten. Für die meisten dieser dissoziierten

¹ Die Richtigkeit dieser Entwicklung ist in der Zwischenzeit durch eine Arbeit von F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 63, 423—301) bewiesen worden.

Chloride sind die positiven Ionen nicht als solche, sondern mit Wasser verbunden, z. B. bei CoCl_2 , als $(\text{Co} + 6\text{aq})$ in der Lösung vorhanden. Da nun unter diesen Umständen manche Chloride die Fähigkeit, Chlorosalze zu bilden, nicht besitzen, und andererseits eine Dissoziation des als Säureanhydrid wirkenden Chlorids schon an sich einer Zerlegung des Chlorosalzes gleich kommt, so ist es klar, daß man die Chlorosalze in diesen Fällen nur unter solchen Bedingungen darstellen kann, unter denen einerseits die Hydratbildung, andererseits die elektrolytische Dissoziation möglichst verhindert werden.

Viele Chlorosalze müssen deshalb auf trockenem Wege dargestellt werden, andere in alkoholischen oder anderen organischen Lösungen. Manche werden dadurch zugänglich, daß ihre Schwerlöslichkeit die Isolierung gestattet. In den meisten Fällen ermöglicht man ihre Bildung dadurch, daß man durch Sättigen der Lösungen mit Chlorwasserstoff oder durch Arbeiten in konz. Salzsäurelösungen die in so vieler Hinsicht schädlichen Wirkungen des Wassers zurückdrängt. Die Salzsäure vermindert die Dissoziation der Chloride, dehydratisiert viele derselben und vermindert sehr oft die Löslichkeit der Chlorosalze.

Die Beständigkeit der Chlorosalze in Lösung variiert in weiten Grenzen, doch kann man sich darüber noch kein klares Bild entwerfen, weil die Untersuchungen zu wenig zahlreich sind.

Um eine Übersicht über die Klassen der heute bekannten Chlorosalze zu ermöglichen, mögen zunächst in folgender Zusammenstellung die Elemente, deren Chloride als Säureanhydride wirken können, nach ihrer Wertigkeit geordnet werden.

1. Einwertige Elemente: Cu, Ag, Au.
2. Zweiwertige Elemente: Pt, Pd, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Sn, Mg, Zn, Cd, Pb, Hg, Mo.
3. Dreiwertige Elemente: Au, Tl, Al, In, Mn, Cr, Fe, Ir, Rh, Os, Ru, Sb, Bi, As.
4. Vierwertige Elemente: Pb, Sn, Pt, Pd, Ir, Os, Ru, Te.

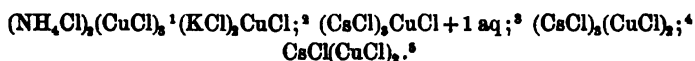
Von den einwertigen Elementen bildet das Kupfer die best untersuchten Chlorosalze. Beschrieben sind die folgenden:



¹ NEUMANN, *Monatsh. Chem.* 15, 489.

² SAGLIER, *Jahresber.* 1888, 1064.

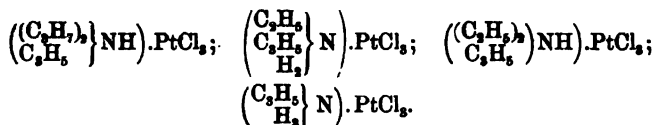
³ H. L. WELLS u. E. B. HURLBURT, *Z. anorg. Chem.* 10, 158.



Vom Silber ist ein Chlorosalz genau bekannt, während über ein solches von Gold nur eine kurze Angabe von BERZELIUS vorliegt.

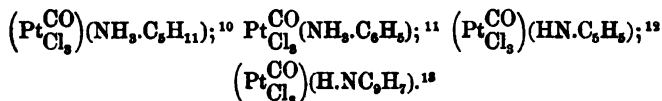
Diese beiden Salze sind $(\text{CsCl})_2\text{AgCl}$ ⁶ und KClAuCl .⁷

Die Chloride zweiwertiger Elemente wirken sehr oft als Säureanhydride von Chlorosäuren und die Zahl der bekannten Chlorosalze ist deshalb eine sehr große. Geradezu typisch für diese Klasse verhält sich das Platinchlorür. Es leiten sich von demselben zwei Chlorosäuren ab, je nachdem es sich mit 1 Mol. oder mit 2 Mol. Salzsäure vereinigt. In freiem Zustand ist nur die Verbindung mit HCl bekannt. $(\text{PtCl}_2)_2\text{H} + 2\text{aq}$.⁸ Von der zweiten Verbindung $(\text{PtCl}_2)_2\text{H}_2$ kennt man jedoch sehr viele Salze. Die Salze der Säure $\text{H}(\text{PtCl}_2)$ sind von C. LIEBERMANN und C. PAAL⁹ entdeckt worden:



Diese Verbindungen bilden sich aus den entsprechenden Chloroplatinaten, wenn letztere mit Wasser gekocht werden, wobei ein Molekül der Allylbasen die Reduktion des Platinchlorids zu Platinchlorür bewirkt.

Sehr nahe verwandt mit diesen einfachsten Chlorosalzen des zweiwertigen Platins ist eine Reihe interessanter Verbindungen, die mit dem Platin noch andere Moleküle verbunden enthalten:



¹ H. L. WELLS u. E. B. HURLBURT, *Z. anorg. Chem.* 10, 158.

² MITSCHERLICH, *Ann. Chem. Phys.* 73, 384.

³ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 5, 307.

⁴ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 5, 307.

⁵ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 5, 306.

⁶ *Z. anorg. Chem.* 2, 303.

⁷ BERZELIUS, *N. Edinb. Journ. of science* 3, 288.

⁸ NILSON, *Journ. pr. Chem.* [2] 15, 260; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1876, 1143.

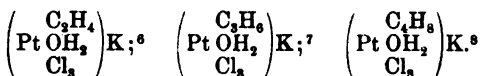
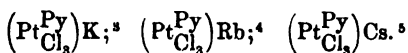
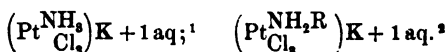
⁹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 16, 529.

¹⁰ F. MYLIUS u. F. FOERSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 2428.

¹¹ F. MYLIUS u. F. FOERSTER, Ebendasselbst 24, 2429.

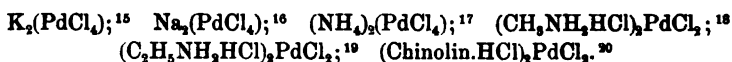
¹² F. MYLIUS u. F. FOERSTER, Ebendasselbst 24, 2430.

¹³ F. MYLIUS u. F. FOERSTER, Ebendasselbst 24, 2430.



Viel bekannter als diese Chlorosalze sind diejenigen der Säure $(\text{PtCl}_4)\text{H}_2$, die man als normale Salze bezeichnen kann, wie z. B. $\text{K}_2(\text{PtCl}_4)$;⁹ $\text{Na}_2(\text{PtCl}_4) + 4 \text{ aq.}$;¹⁰ $\text{Li}_4(\text{PtCl}_4) + 6 \text{ aq.}$;¹¹ $\text{Cs}_2(\text{PtCl}_4)$;¹² $\text{Rb}_2(\text{PtCl}_4)$;¹³ $(\text{NH}_4)_2(\text{PtCl}_4)$.¹⁴

Vom Palladium scheinen nur normale Salze bekannt zu sein; folgende Beispiele mögen genügen:



Vom Kupfer sind drei Chlorosäuren und dementsprechend drei Chlorosalzreihen bekannt:



¹ A. COSSA, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 2506.

² A. COSSA, *Z. anorg. Chem.* 2, 185.

³ A. WERNER u. F. FASSBENDER, Ebendasselbst 15, 137.

⁴ A. WERNER u. F. FASSBENDER, Ebendasselbst 15, 139.

⁵ A. WERNER u. F. FASSBENDER, Ebendasselbst 15, 140.

⁶ BIRNBAUM, *Ann.* 145, 69.

⁷ BIRNBAUM, Ebendasselbst 145, 72.

⁸ BIRNBAUM, Ebendasselbst 145, 73.

⁹ THOMSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 15, 295.

¹⁰ NILSON, Ebendasselbst [2] 15, 260; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1876, 1143.

¹¹ NILSON, Ebendasselbst.

¹² BÖTTGER, *Journ. pr. Chem.* 91, 251.

¹³ BÖTTGER, Ebendasselbst 91, 251.

¹⁴ NILSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1869, 668. GRIMM, *Ann.* 99, 95.

¹⁵ RÖSSLER, *W. Journ.* 1866, 175.

¹⁶ RÖSSLER, Ebendasselbst 1866, 175.

¹⁷ WILM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1880, 1198.

¹⁸ LEA, *Jahresber.* 1862, 327.

¹⁹ RECKENSCHUSS, *Ann.* 83, 343.

²⁰ CALM, „*Chemie des Pyridins*“, S. 248.

²¹ ENGEL, *Compt. rend.* 106, 273.

²² SABATIER, Ebendasselbst 106, 1724.

²³ G. NEUMANN, *Monatsh. Chem.* 15, 489.

Salze: $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)(\text{CuCl}_2)$; ¹ $(\text{NH}_4)(\text{CuCl}_2) + 2\text{aq.}$ ²
 $\text{Cs}(\text{CuCl}_2)$; ³ $\text{K}(\text{CuCl}_2)$; ⁴ $\text{Cs}_2(\text{CuCl}_4) + 2\text{aq.}$; ⁵ $(\text{NH}_4)_2(\text{CuCl}_4) + 2\text{aq.}$; ⁶ $\text{K}_2(\text{CuCl}_4) + 2\text{aq.}$ ⁷
 $\text{Cs}_2(\text{CuCl}_4)$; ⁸ $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2(\text{CuCl}_2)$; ⁹ $\text{Cs}_2(\text{Cu}_2\text{Cl}_7) + 2\text{aq.}$ ¹⁰

Analoge Salze bildet Kobaltchlorid mit Cäsiumchlorid:

$\text{Cs}(\text{CoCl}_2) + 2\text{aq.}$; ¹¹ $\text{Cs}_2(\text{CoCl}_4)$; ¹² $\text{Cs}_2(\text{CoCl}_6)$; ¹³
 $\text{NH}_4(\text{CoCl}_2) + 6\text{aq.}$ ¹⁴

Während die Chloronickel- und Chloroeisensalze nur nach je einer Typenformel zusammengesetzt sind:

$\text{Cs}(\text{NiCl}_2)$; ¹⁵ $\text{NH}_4(\text{NiCl}_2) + 6\text{aq.}$ ¹⁶ $\text{K}_2(\text{FeCl}_4) + 2\text{aq.}$; ¹⁷ $(\text{NH}_4)_2(\text{FeCl}_4)$; ¹⁸

entsprechen die Chloromangansalze zwei verschiedenen Typen:

$(\text{NH}_4)_2(\text{MnCl}_4) + 2\text{aq.}$; ¹⁹ $\text{Rb}_2(\text{MnCl}_4) + 2\text{aq.}$; ²⁰ $\text{Cs}_2(\text{MnCl}_4) + 2\text{aq.}$ ²¹
 und $\text{K}(\text{MnCl}_2) + 2\text{aq.}$; ²² $\text{Cs}(\text{MnCl}_2) + 2\text{aq.}$ ²³ Chinolin HMnCl_2 . ²⁴

Eisenchlorür bildet z. B. folgende Chlorsalze:

$\text{K}_2(\text{FeCl}_4) + 2\text{aq.}$; ²⁵ $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_4$. ²⁶

¹ TOPSOE, *Jahresber.* 1883, 618.

² HAUTZ, *Ann.* 66, 280.

³ WELLS u. DUPEE, *Z. anorg. Chem.* 5, 303.

⁴ VAN'T HOFF, *Chem. News* 62, 203.

⁵ WELLS u. DUPEE, *Z. anorg. Chem.* 5, 302.

⁶ MITSCHERLICH, *Journ. pr. Chem.* 19, 449. GRAHAM, *Ann.* 29, 32.

⁷ HENSGEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1878, 1778.

⁸ WELLS u. DUPEE, *Z. anorg. Chem.* 5, 302.

⁹ TOPSOE, *Jahresber.* 1883, 618.

¹⁰ WELLS u. DUPEE, *Z. anorg. Chem.* 5, 303.

¹¹ G. T. CAMPBELL, *Ebendasselbst* 8, 127.

¹² G. T. CAMPBELL, *Ebendasselbst* 8, 127.

¹³ G. T. CAMPBELL, *Ebendasselbst* 8, 127.

¹⁴ HAUTZ, *Ann.* 66, 284. (MERRICK, *Jahresber.* 1876 251.)

¹⁵ G. F. CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* 8, 126.

¹⁶ HAUTZ, *Ann.* 66, 283.

¹⁷ SCHABUS, *A. W.* 1850, 450.

¹⁸ WINKLER, *Repetit. Pharm.* 59, 171. VOGEL, *Journ. pr. Chem.* 2, 192.

¹⁹ J. REMSEN u. C. E. SAUNDERS, *Amer. Chem. Journ.* 14, 184.

²⁰ J. REMSEN u. C. E. SAUNDERS, *Ebendasselbst* 14, 141.

²¹ J. REMSEN u. C. E. SAUNDERS, *Ebendasselbst* 14, 146.

²² J. REMSEN u. C. E. SAUNDERS, *Ebendasselbst* 14, 130.

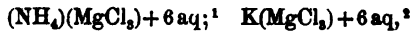
²³ J. REMSEN u. C. E. SAUNDERS, *Ebendasselbst* 14, 144.

²⁴ BORSEBACH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 431.

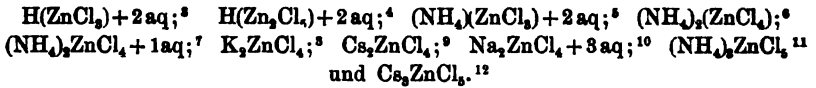
²⁵ SCHABUS, *A. W.* 1850, 450.

²⁶ WINKLER, *Reper. Pharm.* 59, 171. VOGEL, *Journ. pr. Chem.* 2, 192.

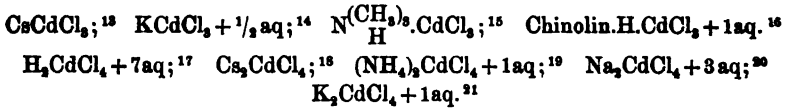
Vom Magnesiumchlorid sind folgende Chlorosalze beschrieben:



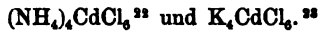
und das dem Magnesium nahe verwandte Zink giebt Chlorosalze dreier verschiedener Typen:



Interessant gestalten sich die Verhältnisse beim Cadmium:

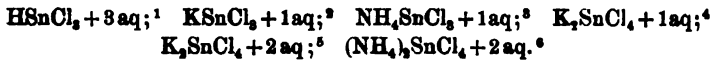


Chlorosalze mit dem Säureradikal (CdCl_2) sind bis jetzt nicht bekannt, doch ist ihre Auffindung sehr wahrscheinlich, weil man schon entsprechende Bromo- und Jodosalze kennt. Dagegen sind die Chlorosalze des nächst höheren Typus aufgefunden worden:



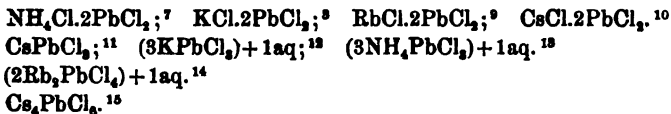
Vom Zinn kennt man folgende Chlorosalze:

-
- ¹ v. HAUER, *Journ. pr. Chem.* 63, 434; *Jahresber.* 1854, 326.
 - ² WELLS u. CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* 5, 276.
 - ³ ENGEL, *Bull. Soc. Chim.* [8] 1, 695.
 - ⁴ ENGEL, Ebendasselbst.
 - ⁵ HAUTZ, *Chem. Centrbl.* 1848, 794.
 - ⁶ P. MARIGNAC, *Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 251.
 - ⁷ GOLPIER-BARSAIRE, *Ann.* 70, 344.
 - ⁸ PIERRE, *Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 248.
 - ⁹ WELLS u. CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* 5, 276.
 - ¹⁰ P. MARIGNAC, *A. Mines* [5] 12, 16; *Jahresber.* 1857, 219.
 - ¹¹ P. MARIGNAC, *Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 251.
 - ¹² WELLS u. CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* 5, 275.
 - ¹³ WELLS u. WALDEN, Ebendasselbst 5, 269.
 - ¹⁴ v. HAUER, *A. W.* 54, 209; *Jahresber.* 1886, 224.
 - ¹⁵ HJORDAHL, *Jahresber.* 1882, 475.
 - ¹⁶ WILLIAMS, Ebendasselbst 1855, 521.
 - ¹⁷ ENGEL, Ebendasselbst 1856, 533.
 - ¹⁸ WELLS u. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 5, 269.
 - ¹⁹ v. HAUER, *A. W.* 13, 449.
 - ²⁰ v. HAUER, *Pogg. Ann.* 133, 175.
 - ²¹ v. HAUER, *Jahresber.* 1866, 224.
 - ²² WELLS u. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 5, 267.
 - ²³ WELLS u. WALDEN, Ebendasselbst 5, 267.

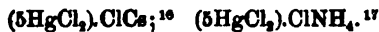


Die bis jetzt erwähnten Chlorosalze können in einfachster Weise auf die monomolekularen Chloride der erwähnten zweiwertigen Elemente zurückgeführt werden. Es schließt sich nun eine Reihe von Chloriden an, die die Tendenz zeigen, auch in polymerem Zustande als Säureanhydride zu wirken.

Chlorosalze des Bleis:



Das Quecksilberchlorid zeigt noch vielfältigere Verbindungsverhältnisse:



Dafs diese eigentümliche Zusammensetzung nicht eine zufällige ist, zeigt sich durch die grofse Anzahl der diesen beiden anorganischen Verbindungen entsprechenden organischen Salze:¹⁸



¹ ENGEL, l. c.

² J. REMSEN u. G. M. RICHARDSON, *Amer. Chem. Journ.* 14, 90.

³ J. REMSEN u. G. M. RICHARDSON, Ebendasselbst 14, 98.

⁴ J. REMSEN u. G. M. RICHARDSON, Ebendasselbst 14, 91.

⁵ J. REMSEN u. G. M. RICHARDSON, Ebendasselbst 14, 91.

⁶ J. REMSEN u. G. M. RICHARDSON, Ebendasselbst 14, 93.

⁷ H. L. WELLS u. W. R. JOHNSTON, *Z. anorg. Chem.* 4, 120.

⁸ H. L. WELLS u. P. T. WALDEN, Ebendasselbst 3, 207.

⁹ WELLS, Ebendasselbst 4, 128.

¹⁰ WELLS u. CAMPBELL, Ebendasselbst 3, 202.

¹¹ H. L. WELLS u. CAMPBELL, Ebendasselbst 3, 202.

¹² H. L. WELLS u. P. T. WALDEN, Ebendasselbst 3, 206.

¹³ H. L. WELLS u. W. R. JOHNSTON, Ebendasselbst 4, 120.

¹⁴ H. L. WELLS, Ebendasselbst 4, 128.

¹⁵ H. L. WELLS u. CAMPBELL, Ebendasselbst 3, 201.

¹⁶ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 408.

¹⁷ H. L. WELLS, Ebendasselbst 2, 408.

¹⁸ Nach den neueren Untersuchungen von D. STRÖMHOLM (*Ber. deutsch. chem. Gesellsch.* 31, 2288) sollen diese Verbindungen der allgemeinen Formel $(\text{R} \cdot \text{Cl})(\text{6HgCl}_2)$ entsprechen.

¹⁹ TOPSOE, *Jahresber.* 1883, 618.

²⁰ TOPSOE, Ebendasselbst 1883, 619.

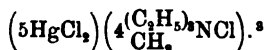
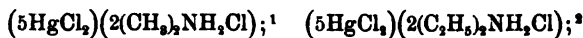
²¹ TOPSOE, Ebendasselbst 1883, 619.

²² TOPSOE, Ebendasselbst 1883, 619.

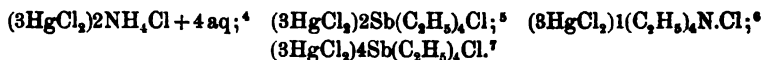
²³ TOPSOE, Ebendasselbst 1883, 619.

²⁴ TOPSOE, Ebendasselbst 1883, 619.

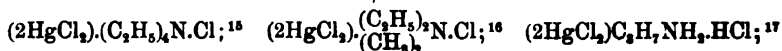
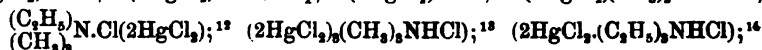
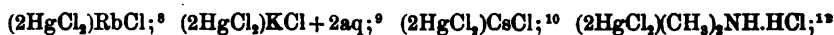
Dieses polymere Chlorid (5HgCl_2) scheint sich auch nach anderen Verhältnissen mit basisch wirkenden Chloriden zu vereinigen:



Von Chlorosalzen, die auf trimolekulares Quecksilberchlorid zurückgeführt werden können, sind folgende zu verzeichnen:



Sehr zahlreich sind die Chlorosalze, deren einfachste Formeln sich von einem bimolekularen Quecksilberchlorid ableiten:



Vom monomolekularen Quecksilberchlorid können folgende drei Chlorosalzreihen abgeleitet werden:

¹ TOPSOE, *Jahresber.* 1883, 618.

² TOPSOE, *Ebendasselbst* 1883, 619.

³ TOPSOE, *Ebendasselbst* 1883, 620.

⁴ HOLMES, *Chem. News* 5, 351.

⁵ LÖWIG, *Ann.* 97, 326.

⁶ TOPSOE, *Jahresber.* 1883, 620.

⁷ LÖWIG, *Ann.* 97, 326.

⁸ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 402.

⁹ BONDORFF, *Pogg. Ann.* 17, 122.

¹⁰ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 408.

¹¹ TOPSOE, *Jahresber.* 1883, 618.

¹² TOPSOE, *Ebendasselbst* 1883, 620.

¹³ TOPSOE, *Ebendasselbst* 1883, 618.

¹⁴ TOPSOE, *Ebendasselbst* 1883, 619.

¹⁵ TOPSOE, *Ebendasselbst* 1883, 620.

¹⁶ TOPSOE, *Ebendasselbst* 1883, 620.

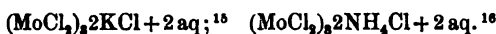
¹⁷ TOPSOE, *Ebendasselbst* 1883, 621.

¹⁸ MOHLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 3436.

¹⁹ PATEIN, *Bl.* [3] 2, 164.

1. HCl.HgCl_2 ; ¹ CsCl.HgCl_2 ; ² $\text{NaCl.HgCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{aq}$; ³ $\text{KCl.HgCl}_2 + 1\text{aq}$; ⁴ $\text{NH}_4\text{Cl.HgCl}_2$; ⁵ $\text{NH}_4\text{Cl.HgCl}_2 + \frac{1}{2}\text{aq}$; ⁶ RbCl.HgCl_2 ; ⁷
2. $(\text{NaCl})_2\text{HgCl}_2$; ⁸ $(\text{CsCl})_2\text{HgCl}_2$; ⁹ $(\text{RbCl})_2\text{HgCl}_2$; ¹⁰ $(\text{RbCl})_2\text{HgCl}_2 + 2\text{aq}$; ¹¹ $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{HgCl}_2 + 1\text{aq}$; ¹² $(\text{KCl})_2\text{HgCl}_2 + 1\text{aq}$. ¹³
3. $(\text{CsCl})_2\text{HgCl}_2$. ¹⁴

Während wir im Quecksilberchlorid eine Verbindung haben, welche sowohl in monomolekularem, als auch in polymerem Zustande als Säureanhydrid wirkt, wirkt das Molybdänchlorid nur als Polymeres:



Nachdem wir im Vorhergehenden die Chlorosalze der zweiwertigen Chloride eingehend besprochen haben, wird es genügen, die Chlorosalze der drei- und vierwertigen Chloride im folgenden tabellarisch zusammenzustellen.

1. Chlorosalze, die sich von monomolekularen Chloriden dreiwertiger Elemente ableiten lassen.

- a) CsAuCl_4 ; ¹⁷ $2\text{CsAuCl}_4 + 1\text{aq}$; ¹⁸ RbAuCl_4 ; ¹⁹ KAuCl_4 ; ²⁰ $\text{HAuCl}_4 + 4\text{aq}$; ²¹ $2\text{KAuCl}_4 + 1\text{aq}$; ²² $\text{KAuCl}_4 + 2\text{aq}$; ²³ $\text{NaAuCl}_4 + 2\text{aq}$; ²⁴ $2\text{NH}_4\text{AuCl}_4 + 5\text{aq}$; ²⁵ $4\text{NH}_4\text{AuCl}_4 + 5\text{aq}$. ²⁶

¹ G. NEUMANN, *Monatsh. Chem.* 10, 239.

² H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 407.

³ BONSDORFF, *Pogg. Ann.* 17, 122.

⁴ BONSDORFF, *Ebendasselbst* 19, 336.

⁵ BOULLAY, *Ann. Chim. Phys.* 34, 344. KANE, *Ebendasselbst* 72, 215.

⁶ MITSCHERLICH, *Journ. pr. Chem.* 19, 453.

⁷ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 402.

⁸ LIEBIG, *Schw.* 49, 2. 252. VOIT, *Ann.* 104, 2334.

⁹ L. H. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 406.

¹⁰ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 402.

¹¹ H. L. WELLS, *Ebendasselbst* 2, 402.

¹² SOUBEIRAN, *Journ. Pharm. Chim.* 12, 184. 238.

¹³ BONSDORFF, *Pogg. Ann.* 17, 123.

¹⁴ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 406.

¹⁵ BLOMSTRAND, *Journ. pr. Chem.* 77, 108.

¹⁶ BLOMSTRAND, *Ebendasselbst* 77, 108.

¹⁷ H. L. WELLS und H. L. WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 2, 306.

¹⁸ H. L. WELLS und H. L. WHEELER, *Ebendasselbst* 2, 306.

¹⁹ H. L. WELLS und H. L. WHEELER, *Ebendasselbst* 2, 306.

²⁰ LAINER, *M.* 11, 220.

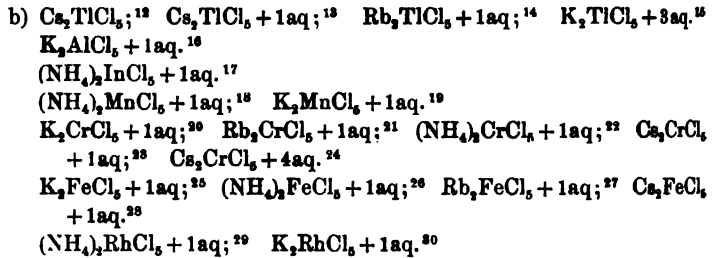
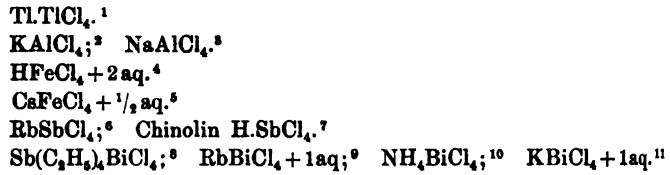
²¹ THOMSEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1877, 1633; 1883. 1585.

²² LAINER, *M.* 11, 220. ²³ BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 18, 599.

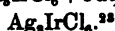
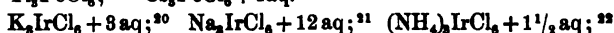
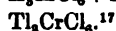
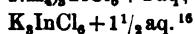
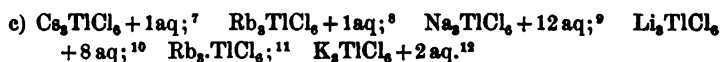
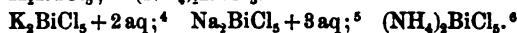
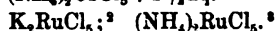
²⁴ TIGUIER, *Journ. Pharm. Chim.* 6, 64; 8, 157.

²⁵ DARMSTÄTTER, *Ann. (Suppl.)* 5, 128. MARIGNAC, *Jahresber.* 1885. 420.

²⁶ TOPSOE, *Wien. Akad. Ber. (2. Abt.)* 69, 261; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1874, 177.



- ¹ NEUMANN, *Ann.* 244, 347.
² DEGEN, Ebendaselbst 18, 332.
³ DAMMER, *Lehrb.* III, 94.
⁴ *Compt. rend.* 104, 1708.
⁵ P. T. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 7, 335.
⁶ WHEELER, Ebendaselbst 5, 256.
⁷ SCHIFF, *Ann.* 131, 112.
⁸ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 3, 347.
⁹ J. REMSEN u. P. C. BRIGHAM, *Amer. Chem. Journ.* 14, 176.
¹⁰ DAMMER, *Lehrb.* II 2, 280.
¹¹ J. REMSEN u. P. C. BRIGHAM, *Amer. Chem. Journ.* 14, 169.
¹² J. H. PRATT, *Z. anorg. Chem.* 9, 22.
¹³ J. H. PRATT, Ebendaselbst 9, 22.
¹⁴ J. H. PRATT, Ebendaselbst 9, 22.
¹⁵ RAMMELSBERG, *Wied. Ann.* 16, 709.
¹⁶ NEUMANN, *Ann.* 244, 343.
¹⁷ DAMMER, *Lehrb.* III, 228.
¹⁸ RICE, *Proc. Chem. Soc.* 190, 53. NEUMANN, *Monatsh. Chem.* 15, 492.
¹⁹ RICE, Ebendaselbst 190, 53.
²⁰ NEUMANN, *Ann.* 244, 341.
²¹ NEUMANN, Ebendaselbst 244, 341.
²² NEUMANN, Ebendaselbst 244, 341.
²³ H. L. WELLS u. B. B. BOLTWOOD, *Z. anorg. Chem.* 10, 181.
²⁴ H. L. WELLS u. B. B. BOLTWOOD, Ebendaselbst 10, 182.
²⁵ P. T. WALDEN, Ebendaselbst 7, 335. NEUMANN, *Ann.* 244, 334.
²⁶ P. T. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 7, 335. FRITSCHÉ, *Journ. pr. Chem.* 18, 484.
²⁷ P. T. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 7, 334. NEUMANN, *Ann.* 244, 334.
²⁸ P. T. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 7, 334.
²⁹ WILM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1883, 3033.
³⁰ CLAUS, „Beiträge z. Chem. d. Platinmetalle“ S. 72.



¹ CLAUS u. JAKOBY, *Journ. pr. Chem.* 90, 65.

² CLAUS, *Bull. Acad. Petersbourg* 1, 122; 4, 455.

³ CLAUS, *A.* 59, 243.

⁴ J. REMSEN u. P. C. BRIGHAM, *Amer. Chem. Journ.* 14, 167.

⁵ DAMMER, *Handbuch* [2] 2, 188.

⁶ DAMMER, *Ebendasselbst* [2] 2, 280.

⁷ J. H. PRATT, *Z. anorg. Chem.* 9, 21.

⁸ J. H. PRATT, *Ebendasselbst* 9, 21.

⁹ J. H. PRATT, *Ebendasselbst* 9, 27.

¹⁰ J. H. PRATT, *Ebendasselbst* 9, 27.

¹¹ NEUMANN, *Ann.* 244, 348.

¹² NEUMANN, *Ebendasselbst* 244, 348.

¹³ NEUMANN, *Ebendasselbst* 244, 348.

¹⁴ NEUMANN, *Ebendasselbst* 244, 348.

¹⁵ NEUMANN, *Ebendasselbst* 244, 347.

¹⁶ DAMMER, *Lehrb.* 3, 228.

¹⁷ NEUMANN, *Ann.* 244, 342.

¹⁸ WÖHLER u. AHRENS, *Ebendasselbst* 144, 250.

¹⁹ P. T. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 7, 334.

²⁰ CLAUS, *Journ. pr. Chem.* 42, 351.

²¹ CLAUS, „Beiträge etc.“ S. 74.

²² CLAUS, *Journ. pr. Chem.* 39, 100.

²³ CLAUS, *Ebendasselbst* 42, 348.

²⁴ WILM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1883, 1033.

²⁵ CLAUS, „Beiträge etc.“ S. 71.

²⁶ BERZELIUS, *Ann.* 13, 487. CLAUS, „Beiträge etc.“ S. 69.

²⁷ CLAUS u. JAKOBY, *Journ. pr. Chem.* 90, 65.

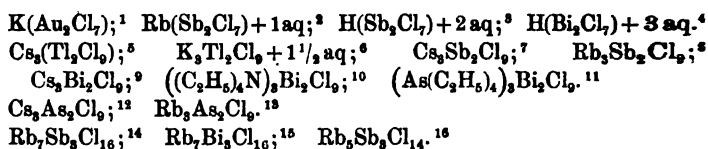
²⁸ J. REMSEN u. P. C. BRIGHAM, *Amer. Chem. Journ.* 14, 181.

²⁹ DAMMER, *Handbuch* II. 2, 280.

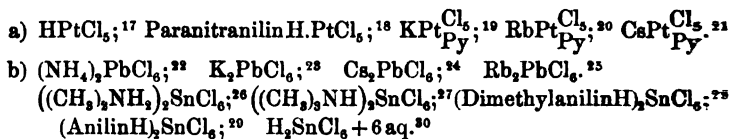
³⁰ J. REMSEN u. P. C. BRIGHAM, *Amer. chem. Journ.* 14, 172.

³¹ SCHIFF, *Ann.* 181, 112.

2. Chlorosalze, die sich von polymeren Chloriden dreiwertiger Elemente ableiten.



3. Chlorosalze, die sich von Chloriden vierwertiger Elemente ableiten.



¹ REMSEN, *Amer. Chem. Journ.* 11, 20.

² WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 5, 255.

³ ENGEL, *Bull. Soc. Chim.* [3] 1, 695.

⁴ ENGEL, *Ebendasselbst* [3] 1, 695.

⁵ J. H. PRATT, *Z. anorg. Chem.* 9, 23.

⁶ J. H. PRATT, *Ebendasselbst* 9, 20.

⁷ J. REMSEN u. C. E. SAUNDERS, *Amer. Chem. Journ.* 14, 154.

⁸ WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 5, 256.

⁹ J. REMSEN u. P. C. BRIGHAM, *Amer. Chem. Journ.* 14, 181.

¹⁰ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 3, 344.

¹¹ JÖRGENSEN, *Ebendasselbst* [2] 3, 374.

¹² H. L. WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 4, 452.

¹³ H. L. WHEELER, *Ebendasselbst* 4, 452.

¹⁴ WHEELER, *Ebendasselbst* 5, 257. WELLS u. H. W. FOOTE, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [4] 3, 461.

¹⁵ J. REMSEN u. P. C. BRIGHAM, *Amer. Chem. Journ.* 14, 175.

¹⁶ J. REMSEN u. C. E. SAUNDERS, *Ebendasselbst* 14, 162.

¹⁷ L. PIGEON, *Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 433—502.

¹⁸ ARPE, *Ann.* 93, 257.

¹⁹ WERNER u. FASSBENDER, *Z. anorg. Chem.* 15, 131.

²⁰ WERNER u. FASSBENDER, *Ebendasselbst* 15, 134.

²¹ WERNER u. FASSBENDER, *Ebendasselbst* 15, 135.

²² H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 4, 338.

²³ H. L. WELLS, *Ebendasselbst* 4, 338.

²⁴ H. L. WELLS, *Ebendasselbst* 4, 339.

²⁵ H. L. WELLS, *Ebendasselbst* 4, 339.

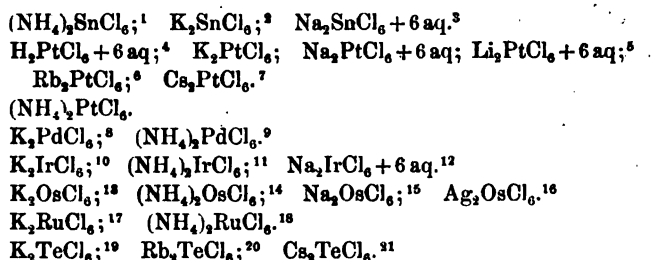
²⁶ HJORTDAHL, *Jahresber.* 1882, 474.

²⁷ HJORTDAHL, *Ebendasselbst* 1882, 474.

²⁸ HJORTEAHL, *Ebendasselbst* 1882, 523.

²⁹ GORDON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3, 176.

³⁰ R. ENGEL, *Compt. rend.* 103, 203.



Überblicken wir die große Zahl der hier angeführten Chlorosalze (soweit Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Ammonium-, Natrium- und Lithiumsalze in Betracht kommen, ist die Zusammenstellung möglichst vollständig), die durch eine eingehende Berücksichtigung der entsprechenden Salze organischer Basen noch vervielfältigt werden könnte, so ergeben sich verschiedene Gesichtspunkte für die Beurteilung dieser Verbindungen.

Zunächst zeigt es sich, daß die als Chlorosäureanhydride wirkenden Chloride sich in ihrem Verhalten vollständig den Anhydriden der Sauerstoffsäuren anschließen. Einige derselben treten stets oder bevorzugt als einfache Moleküle (monomolekulär) in Reaktion, so z. B. Kupferchlorid, Manganchlorid, Platinchlorür, Iridiumtetrachlorid u. s. w.; andere zeigen die Tendenz als polymere

¹ BOLLEY, *Ann.* 39, 100.

² JAQUELAIN, *Ann. Chim. Phys.* 66, 130; BOLLEY, *Ann.* 39, 100.

³ BOLLEY, *Ann.* 39, 100.

⁴ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 16, 345. WEBER, *Pogg. Ann.* 131, 141.

⁵ GMELIN-KRAUT 3, 1174.

⁶ BUNSEN, *Ann.* 122, 347 und 125, 367.

⁷ BUNSEN, *Ebendasselbst.*

⁸ CROFT, *Chem. News* 1867, 263; *Chem. Centrbl.* 1870, 684.

⁹ DEVILLE u. DEBRAY, *Compt. rend.* 86, 926.

¹⁰ BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 13, 435, 527; 15, 208.

¹¹ VAUQUELIN, *Ann. Chim. Phys.* 59, 150, 225.

¹² BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 13, 435, 527; 15, 208.

¹³ CLAUS u. JAKOBY, *Bull. Acad. Petersbourg* 6, 152; *Journ. pr. Chem.* 90, 65.

¹⁴ CLAUS u. JAKOBY, *Ebendasselbst.*

¹⁵ CLAUS u. JAKOBY, *Ebendasselbst.*

¹⁶ CLAUS u. JAKOBY, *Ebendasselbst.*

¹⁷ CLAUS, *Ann.* 59, 243, 250.

¹⁸ CLAUS, *Bull. Acad. Petersbourg* 1, 107.

¹⁹ H. L. WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 3, 434.

²⁰ H. L. WHEELER, *Ebendasselbst* 3, 434.

²¹ H. L. WHEELER, *Ebendasselbst* 3, 433.

Säureanhydride zu wirken, etwa vergleichbar mit dem Chromtrioxyd, dem Wolframtrioxyd u. s. w., so z. B. das Bleichlorid, das Goldchlorid, das Antimonchlorid; beim Quecksilberchlorid findet sich diese Tendenz in Analogie mit dem Molybdäntrioxyd und dem Wolframtrioxyd sehr stark ausgeprägt, und das Molybdänchlorür giebt überhaupt keine Chlorosalze, die sich vom monomolekularen MoCl_2 ableiten lassen.

Auch bei dreiwertigen Elementen tritt die Tendenz der Chloride, in polymerem Zustand in Reaktion zu treten, zum Teil zu Tage. Während dieselbe beim Thallium noch wenig ausgeprägt ist, zeichnen sich Antimon, Arsen und Wismuth dadurch aus.

Bei den Chloriden vierwertiger Elemente sind bis jetzt keine Thatsachen bekannt, welche sicher darauf schliessen lassen, daß auch sie in polymerem Zustand als Säureanhydride wirken können, was vielleicht mit der vollständigen Ausfüllung der ebenen Koordinationszahl bei diesen Verbindungen in Beziehung steht.

Ein zweiter Gesichtspunkt, der sich aus der gegebenen Zusammenstellung in überzeugender Weise ergibt, ist der folgende:

Wie bekannt, leiten sich von demselben Sauerstoffsäureanhydrid oft verschiedene Hydrate, Säuren ab. An Phosphorsäureanhydrid können sich je nach den Bedingungen ein, zwei oder auch drei Moleküle Wasser oder basische Oxyde anlagern, unter Bildung ganz bestimmter Säuren, respektive deren Salze.

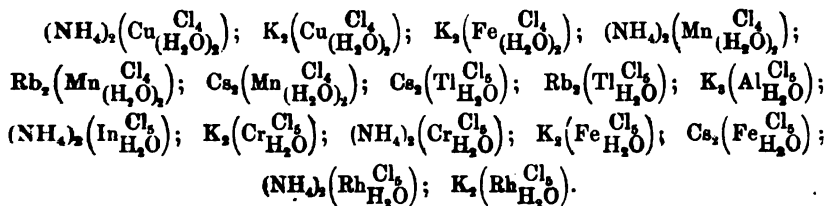
Dieses Verhalten finden wir bei den Chloroverbindungen allgemein in ausgeprägtem Mafse wieder. Es kann z. B. Chlorcadmium entweder 1, 2 oder 4 Moleküle eines Alkalichlorids anlagern; Zinkchlorid 1, 2 oder 3, Platinchlorid 1 oder 2, und alle anderen als Chlorosäurenanhydride wirkenden Chloride verhalten sich analog. Es entsprechen also verschiedene Chlorosäuren, respektive deren Salze, demselben Anhydrid, genau wie bei den Sauerstoffsäuren, wobei noch hervorzuheben ist, daß die am stärksten basischen Chloride, diejenigen des Cäsiums und Rubidiums, die höchsten Salzformen zu geben vermögen, was ebenfalls dem bei der Salzbildung beobachteten Verhalten der Oxyde vollkommen entspricht. Es fällt aber sofort auf, daß bei sämtlichen Chloriden die Grenze der Säure-respektive Salzbildung dann erreicht wird, wenn die Zahl der Chloratome im Säureradikal gleich 6 geworden ist. Dies geht aus der Zusammensetzung der von den zweiwertigen Elementen: Cadmium und Blei, von den dreiwertigen Elementen: Thallium, Chrom,

Eisen, Iridium, Osmium, Rhodium und der von allen vierwertigen Elementen sich ableitenden Chlorosalze klar hervor.

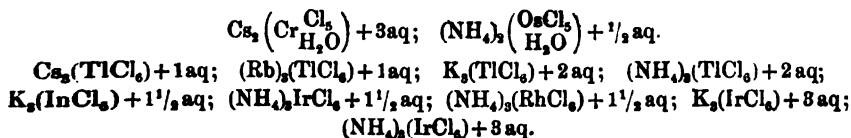
Die Zahl 6 erscheint somit als eine Grenzzahl, deren Bedeutung nach meinen früheren Entwicklungen darin zu suchen ist, daß nicht mehr Chloratome in den Sphären, welche die in Betracht kommenden Atome umgeben, Platz haben.

Wenden wir uns nun zur Betrachtung des Wassergehaltes der Chlorosalze. Vorausgeschickt werde, daß ein vergleichendes Studium die Thatsache sicher gestellt hat, daß in den Salzen von Kalium, Rubidium, Cäsium und Ammonium nur ausnahmsweise, wenn überhaupt, Hydratwasser durch diese Metalle direkt gebunden wird, während sich Natrium und Lithium in dieser Hinsicht abweichend verhalten. Die sich hieraus ergebende naturgemäße Folgerung ist die, daß in den wasserhaltigen Salzen von Kalium, Rubidium, Cäsium und Ammonium die Wassermoleküle ausschließlich durch den als Säurerest wirkenden Atomkomplex gebunden werden müssen. Erinert man sich nun der früher von mir entwickelten Beziehungen zwischen sogenannten Doppelsalzen (hier speziell Chlorosalzen) und Hydraten, so wäre zu erwarten, daß die Summe der in solchen Chlorosalzen enthaltenen Wassermoleküle und Chloratome die Zahl 6 nicht überschreiten sollte.

Es ist nicht daran zu zweifeln, daß diese Sechszahl in vielen Verbindungen in den Vordergrund tritt, wie folgende Beispiele zeigen:



Andererseits kann aber auch die Thatsache nicht angezweifelt werden, daß eine ganze Reihe gut untersuchter Chlorosalze dieser Forderung nicht genügt, was aus folgenden Beispielen hervorgeht:



Es wirft sich deshalb die Frage auf, durch was diese Abweichungen bedingt werden. Obwohl es mir verfrüht erscheint, diese Frage endgültig beantworten zu wollen, so lassen mir doch bestimmte Beispiele folgende Erklärung wahrscheinlich erscheinen.

H. L. WELLS und B. B. BOLTWOOD¹ haben zwei Verbindungen von Chromchlorid mit Cäsiumchlorid beschrieben, wovon die eine $2\text{CsCl}, \text{CrCl}_3 + 1\text{aq}$ sich in einfacher Weise in die normale Reihe der Chlorosalze einreicht, wie folgende Schreibweise zeigt:

$(\text{Cr}(\text{OH}_2)_{\text{Cl}_6})\text{Cs}_2$. Die zweite Verbindung jedoch, die aus rein wässriger Lösung erhalten wird, entspricht der Formel $(\text{Cr}(\text{OH}_2)_{\text{Cl}_6})\text{Cs}_2 + 3\text{aq}$.

Zur näheren Charakteristik der beiden Chlorosalze mögen noch folgende Angaben dienen. Das erste Salz $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{\text{Cl}_6})\text{Cs}_2$ ist violett und wird durch Sättigen der warmen Lösung von Chromchlorid und Cäsiumchlorid mit Salzsäuregas gewonnen. Es löst sich in Wasser langsam, unter Bildung einer grünen Lösung, welche beim Verdunsten über Schwefelsäure nur das zweite, grün gefärbte Salz ausscheidet. Durch Erhitzen auf 160° verliert das violette Salz das Wassermolekül nicht. Das zweite, grüne Salz $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{\text{Cl}_6})\text{Cs}_2 + 3\text{aq}$ entsteht auch durch Sättigen der kalten Lösung von Chromchlorid und Cäsiumchlorid mit Salzsäure; beim Erwärmen auf 110° verliert es 3 Mol. Wasser und geht in das violette Salz über. In den kalten grünen Lösungen der beiden Cäsiumsalze, die identisch sind, wird nicht alles Chlor durch Silbernitrat gefällt.

Aus diesen Thatsachen läßt sich, auf Grund früherer von MIOLATI und mir ausgeführter Untersuchungen, folgendes ableiten: Der Farbenwechsel beim Auflösen des violetten Salzes beweist eine Hydratation des Chromchlorids, welches in dem ursprünglichen Salze die dem freien Chromchlorid zukommende Farbe zeigt, entsprechend

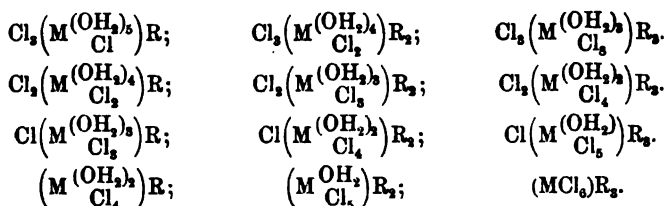
der Formel $(\text{Cr}(\text{OH}_2)_{\text{Cl}_6})\text{Cs}_2$. Das Entweichen dreier Wassermoleküle aus dem grünen Chlorosalz bei 110° , während das vierte Wassermolekül selbst bei 160° nicht ausgetrieben wird, deutet darauf hin,

¹ Z. anorg. Chem. 10, 181.

dafs dem letzteren eine spezielle Funktion zukommt. In der grünen Auflösung wird nicht alles Chlor durch Silbernitrat gefällt, wodurch bewiesen wird, dafs in derselben noch Chloratome in direkter Bindung mit dem Chrom stehen.

Alle diese Verhältnisse finden eine einfache Erklärung, wenn wir das grüne Chlorosalz als Derivat eines hydratisierten Chromchlorids auffassen.

Denken wir uns das normale Hydrat $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)\text{Cl}_3$ und die Hydrate $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl})\text{Cl}_2$, $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2)\text{Cl}$ und $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3)$, so können wir in denselben einen Teil (oder vielleicht auch sämtliche) Wassermoleküle durch Alkalichloridmoleküle ersetzen, entsprechend den Beziehungen zwischen Hydraten und Chlorosalzen, wodurch sich Verbindungsreihen der folgenden Art ableiten lassen (M bedeute irgend ein dreiwertiges Metall):



Das grüne Cäsiumsalz entspricht dann dem zweiten Glied der ersten Reihe; es kommt ihm, im festen Zustand, die Formel $\text{Cl}_3(\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2)\text{Cs}_2$ zu. Es ist klar, dafs es in wässriger Lösung sofort gespalten wird in $(\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2)\text{Cl}$ und 2 Mol. Chlorcäsium; da sich aber in dem entstehenden Chromchlorid $(\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2)\text{Cl}$ nur ein Chlor in der zweiten Sphäre befindet, so wird dieses von den dreien durch Silbernitrat ausgefällt, in Übereinstimmung mit den That-sachen.

Der Typenformel 3 der ersten Reihe entsprechen die Salze $(\text{IrCl}_6)\text{K}_3 + 3\text{aq}$, $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 + 3\text{aq}$ und $(\text{IrCl}_6)(\text{NH}_4)_3 + 3\text{aq}$; der Typenformel 3 der zweiten Reihe die Salze $(\text{NH}_4)_3\text{TiCl}_6 + 2\text{aq}$ und $\text{K}_3\text{TiCl}_6 + 2\text{aq}$ und der Typenformel 3 der dritten Reihe die Verbindungen $\text{Cs}_3(\text{TiCl}_6) + 1\text{aq}$; $\text{Rb}_3\text{TiCl}_6 + 1\text{aq}$ und $\text{Rb}_3\text{FeCl}_6 + 1\text{aq}$. Die bis jetzt beschriebenen und oben erwähnten Salze mit $1\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser müssen noch eingehender untersucht werden.

Hiermit mögen diese Betrachtungen über die Chlorosalze einen vorläufigen Abschluss finden.

Ein endgültiges Urteil über die mannigfaltigen Variationen, welche die Konstitutionsformeln der Chlorosalze bieten können, wird erst auf Grund eines eingehenden, vergleichenden Studiums, welches die Bromo-, Jodo-, Fluoro- und Cyanosalze vollständig berücksichtigen muß, gewonnen werden können.

Nachsatz. Da bei der großen Zahl von Chlorosalzen wahrscheinlich manche theoretisch wichtige Verbindung übersehen worden ist, so wäre ich den Fachgenossen, die mich auf Lücken in der obigen Zusammenstellung aufmerksam machen wollten, zu Danke verpflichtet.

Chemisches Universitätslaboratorium, Zürich.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1898.

Die Bestimmung von Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff durch Verbrennung.

Von

L. M. DENNIS und C. G. HOPKINS.¹

Mit 2 Figuren im Text.

In der technischen Gasanalyse sind durch die Untersuchungen von WINKLER, HEMPEL, LUNGE und anderen allmählich Analysemethoden ausgebildet worden, die in Bezug auf die Genauigkeit ihrer Resultate den klassischen Methoden BUNSEN's gleichkommen, jedoch mit grosser Schnelligkeit ausgeführt werden können. Nur für die Bestimmung von Wasserstoff und Methan sind die modernen Methoden entweder nicht hinreichend genau oder mehr oder weniger umständlich. Die Verbrennung von Wasserstoff und von Kohlenwasserstoffen durch Kupferoxyd wird nicht mehr angewendet, weil sie verschiedenartige Übelstände hat. Die Verbrennung des Wasserstoffes in Gegenwart von Methan durch Palladiumasbest enthält die bedenkliche Fehlerquelle, daß ein Teil des vorhandenen Methans zugleich mit dem Wasserstoff verbrennen kann; die Verbrennung des Wasserstoffes durch Palladiumschwamm, sowie die Absorption des Wasserstoffes durch Palladiumschwarz schliesslich sind wohl exakt, aber das Palladium muß häufig aus der Röhre entfernt und erhitzt werden, damit es wieder seinen aktiven Zustand erlangt. Die drei letzten Methoden erfordern übrigens noch die weitere Bestimmung des Methans, wodurch die Ausführung der Analyse sehr viel Zeit in Anspruch nimmt.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

Infolgedessen zog man im allgemeinen die Methoden vor, welche eine gleichzeitige Bestimmung von Wasserstoff und Methan zuliefßen, und heutzutage wird zu diesem Zwecke am häufigsten die HEMPEL'sche Explosionsmethode oder eine ihrer Modifikationen angewendet. In Bezug auf die Schnelligkeit und Einfachheit der Manipulationen läßt diese Methode wenig zu wünschen übrig; die Resultate derselben sind dagegen leider weder konstant noch genau, und zwar erstens, weil wegen des geringen zur Explosion gebrachten Gasvolumens jeder Fehler etwa um das achtfache vergrößert wird, und zweitens, weil sich leicht Oxyde des Stickstoffes bilden können. Diese letztere Gefahr läßt sich vermeiden, wenn man die Bestimmung genau nach den Angaben HEMPEL's ausführt; benutzt man jedoch z. B. eine Explosionspipette, in welcher die Gase zwischen zwei Glashähnen eingeschlossen sind, so kann man die Heftigkeit der Explosion durchaus nicht beurteilen und regulieren. Dieser Punkt ist von großer Wichtigkeit; denn bei zu heftiger Explosion bilden sich leicht Oxyde des Stickstoffes, während bei zu schwacher Explosion die Verbrennung oft nicht vollständig ist. Die Gefahr der Bildung von Stickoxyden aus dem ursprünglich vorhandenen Stickstoff wächst, wenn man an Stelle der Luft zur Explosion Sauerstoff¹ verwendet, und die Heftigkeit der Explosion wird dabei so groß, daß GILL, der dies Verfahren vorgeschlagen hat, die Explosion in zwei Operationen ausführt, indem er jedesmal die Hälfte des erforderlichen Sauerstoffes anwendet.

Es schien daher notwendig, bei dem Versuche, die Bestimmungsmethode für Wasserstoff und Methan zu verbessern, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches einerseits die Anwendung großer Gasvolumina ermöglichte, andererseits aber die Heftigkeit der Explosion bei der Vereinigung des Sauerstoffes mit den brennbaren Gasen so mäßigte, daß eine Gefahr für den Experimentator ausgeschlossen ist, und daß die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Oxyden des Stickstoffes auf ein Minimum reduziert wird. Offenbar war es zu diesem Zwecke notwendig, die Explosionsmethode zu verlassen und an deren Stelle irgend eine Form der langsamen Verbrennung zu setzen. Das von WINKLER vorgeschlagene Grisoumeter schien ein für diesen Zweck geeigneter Apparat zu sein, vorausgesetzt, daß es möglich war, eine vollkommene Verbrennung zu erzielen, ohne

¹ Vergl. die Untersuchungen von BUNSEN und HEMPEL über diesen Punkt.

die brennbaren Gase und den Sauerstoff vor ihre Einführung in den Apparat¹ zu mischen. Der Versuch hat gelehrt, daß dies leicht in der im nachfolgenden beschriebenen Art und Weise geschehen kann.

Die Bestimmung von Kohlenoxyd durch Absorption in Kupferchlorür bietet mannigfaltige Schwierigkeiten. Das Absorptionsmittel ist nur schwierig herzustellen und aufzubewahren und eine vollständige Absorption in nicht allzulanger Zeit kann nur dann erreicht werden, wenn man zwei Lösungen von Kupferchlorür anwendet und Gas und Reagens durch heftiges Schütteln in innigen Kontakt bringt.² VIGNON³ und später NOYES und SHEPARD⁴ haben Absorption des Kohlenoxyds vermieden, indem sie das Gas zugleich mit dem Wasserstoff und Methan zur Explosion brachten und dann die Kontraktion, das Volumen des gebildeten Kohlendioxyds und den bei der Explosion verbrauchten Sauerstoff bestimmten. Diese Bestimmungsmethode kann, wie sich weiter unten zeigen wird, auch mit guten Resultaten in Verbindung mit der weiterhin beschriebenen Verbrennungsmethode benutzt werden.

Der für die Verbrennung der verschiedenen Gase benutzte Apparat ist ganz dem von WINKLER⁵ beschriebenen Grisometer ähnlich und wurde aus einer einfachen HEMPEL'schen Gaspipette für flüssige und feste Reagentien⁶ angefertigt dadurch, daß die obere Kugel abgeschnitten wurde und an deren Stelle durch einen Gummischlauch eine Niveaueugel, wie die von HEMPEL an seiner Explosionspipette⁷ benutzte, angebracht wurde (vergl. Fig. 1).

Durch die Öffnung des einfach gebohrten Gummistopfens *a* geht ein Glasrohr *b*, welches beiderseitig offen ist und einen 3 mm dicken Kupferdraht *c* enthält. Ein zweiter Kupferdraht von 1.5 mm Durchmesser ist durch den Stopfen gesteckt und wird dann mehrere Male um die Glasröhre gewunden und schließlich in derselben Höhe wie der dickere Draht abgeschnitten. Diese Anordnung der Leitungs-

¹ Es wurde nicht versucht, den Sauerstoff und die brennbaren Gase zu mischen, bevor sie in das Grisometer eingeführt werden; denn den Schreibern dieses ist ein Fall bekannt, wo sich ein explosives Gasgemisch durch die Kapillare hindurch entzündete und einen sehr schweren Unglücksfall veranlaßte.

² Vergl. DENNIS und EDGAR, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 1897.

³ *Bull. Soc. Chim.* 1897, 832.

⁴ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 20, 343.

⁵ *Zeitschr. anal. Chem.* 28, 288; HEMPEL: „Gasanalyt. Methoden“, S. 223.

⁶ HEMPEL, „Gasanalytische Methoden“, S. 35 (Fig. 21 b).

⁷ Ebendasselbst S. 102 (Fig. 44).

drähte ist der WINKLER'schen vorzuziehen, da die relative Lage der Drähte zu einander dieselbe bleibt, wenn der Stopfen in die Pipette hineingesteckt wird, und da, wie man nachher sehen wird, die Anwendung irgend eines Cementes vermieden wird. Die oberen Enden der Kupferdrähte werden durch eine Platinspirale *d* verbunden, wobei der Kontakt zwischen Platin und Kupfer einfach dadurch hergestellt wird, daß der Platindraht einige Male um den Kupferdraht herumgewickelt wird. Der Platindraht ist etwa $\frac{1}{4}$ mm dick und die Spirale, zu der er aufgewunden ist, hat einen Durchmesser von etwa 2 mm und enthält 20—30 Windungen. Nachdem die Spirale an den Kupferdrähten befestigt ist, wird sie in die Form eines horizontalen S gebogen. Unterhalb des Gummistopfens wird der dünnere Kupferdraht direkt an der Klemmschraube *P*₁ befestigt. Der Zwischenraum zwischen dem dickeren Kupferdraht und dem Glasrohr, durch welches er hindurchgeht, wird luftdicht durch ein überzogenes und mit Drahtligaturen befestigtes Stück Gummischlauches verschlossen. Das untere Ende dieses Kupferdrahtes ist vermittelt einer Klemmschraube *e* und eines passenden Drahtes mit der Polklemme *P*₂ verbunden. Die beiden Klemmen *P*₁ und *P*₂ sind natürlich von dem eisernen Gestell isoliert.

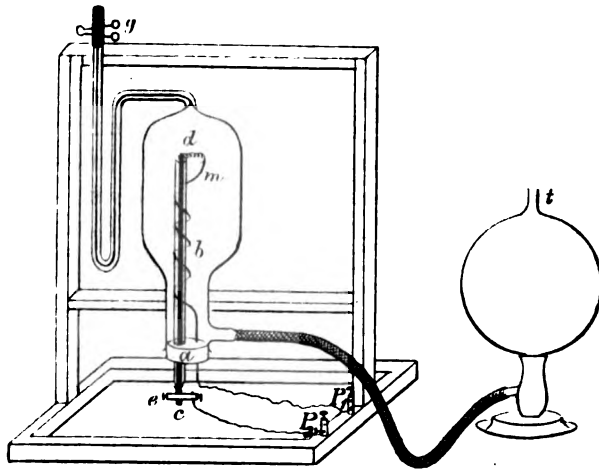


Fig. 1.

Nachdem der Gummistopfen mit der Spirale in die Pipette eingeführt ist und die Kupferdrähte mit den Klemmschrauben verbunden sind, wird Pipette und Kapillare durch Heben der Niveau-

kugel mit Quecksilber gefüllt. Der Quetschhahn *g* auf dem an der Kapillare befindlichen Gummischlauch wird hierauf geschlossen und dann mittelst einer Wasserluftpumpe an dem Rohre *t* gesaugt, so daß die Luft, die noch in dem Rohr *b* enthalten ist, völlig entfernt wird und diese sich völlig mit Quecksilber füllt.

Die Gasvolumina werden in einer einfachen Hempelbürette,¹ die von einem Wassermantel umgeben ist, abgemessen (vergl. Fig. 2).

Als Sperrflüssigkeit wurde Quecksilber verwendet, und um eine völlige Sättigung des Gases mit Wasserdampf zu sichern, wurde ein Tropfen Wasser auf dasselbe gebracht.

Das Arbeitsverfahren, wie es schließlich für die Verbrennung zur Ausführung kam, war folgendes:

Die Verbrennungspipette wird zunächst vollständig durch Hochheben der Niveaukugel mit Quecksilber gefüllt und dann eine gemessene Quantität des zu verbrennenden Gases in dieselbe hineingebracht. Hierauf wird ein Sauerstoffvolumen, welches mehr als hinreichend für die Verbrennung ist, in die Bürette hineingesaugt und sein Volumen notiert. Alsdann wird die Bürette auf die gewöhnliche Weise durch eine gebogene Kapillarröhre mit der Pipette verbunden (vergl. Fig. 2) und die Niveaugefäße von Pipette und Bürette so eingestellt, daß die Gase in beiden Meßgefäßen nahezu unter Atmosphärendruck stehen; hierauf wird der bereits vorher auf den Verbindungsschlauch zwischen der Bürette und ihrem Niveaurohr aufgesteckte Schraubenquetschhahn *k* zugeschraubt, so daß eine Bewegung des Quecksilbers in der Bürette nicht stattfinden kann. Jetzt wird das Niveaurohr der letzteren so hoch aufgestellt, daß beim Öffnen des Quetschhahnes *k* gerade bis zum höchsten Punkt der Bürette steigen, aber nicht in die Pipette übertreten kann. Nachdem dann die Quetschhähne *o*, *o* auf den Verbindungsschläuchen zwischen Bürette und Pipette geöffnet sind, wird der elektrische Strom, dessen Stärke gerade so bemessen ist, daß er die Spirale im Rotglühen erhält, geschlossen.

Es kann natürlich irgend eine Stromquelle, die einen Strom von hinreichender Stärke giebt, benutzt werden, um den Platindraht auf Rotglut zu erhitzen. Wenn dem Experimentator der Strom einer Dynamo- oder einer Akkumulatorenbatterie zur Verfügung

¹ HEMPEL, „Gasometrische Methoden“, S. 22 (Fig. 17).

steht, so ist die in Fig. 2 gezeichnete einfache Anordnung empfehlenswert. Der Strom geht hier durch den Widerstandsrahmen F (er bestand bei unseren Versuchen aus einem kleinen Rahmen, wo Neusilberdrahtwiderstände von ca. 1.5 mm Durchmesser aufgespannt waren); die Polklemmen der Verbrennungspipette sind mit dem Widerstandsrahmen durch die biegsamen Drähte v und w verbunden, deren Enden einfach in die Spiralen eingehakt werden. Durch diese

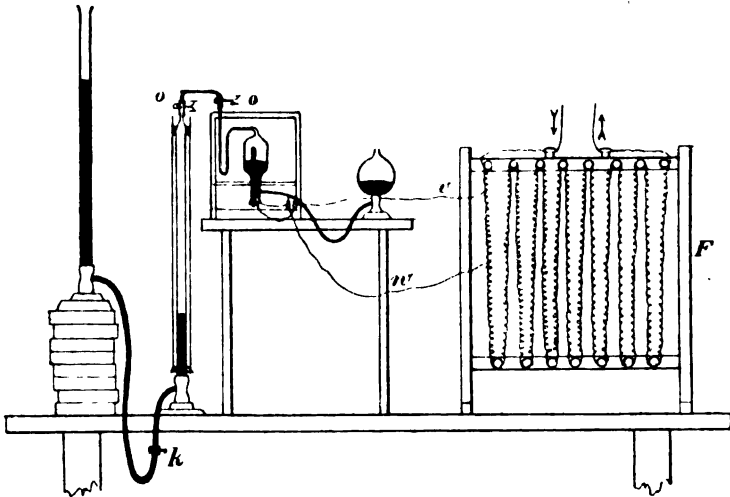


Fig. 2.

Anordnung wird es möglich, den durch die Platinspirale gehenden Strom einfach dadurch stärker oder schwächer zu machen, daß man das Ende von w in größerer oder geringerer Entfernung von v befestigt.

Wenn die Platinspirale auf die richtige Temperatur erhitzt ist, wird der Schraubenquetschhahn k vorsichtig geöffnet und ein langsamer, stetiger Sauerstoffstrom in die Pipette übergeführt. Man kann pro Minute etwa 10—20 ccm Sauerstoff in die Pipette einströmen lassen, doch hängt naturgemäß die Menge desselben von der Länge und Temperatur der benutzten Spirale ab. Die Verbrennung geht ruhig, ohne Flammenerscheinung vor sich, und wenn die Operation richtig geleitet wird, so kann keine Explosion eintreten, da das brennbare Gas und der Sauerstoff sich in zwei verschiedenen Gefäßen befinden und in dem Maße, wie sie zusammentreten, sogleich verzehrt werden. Nachdem aller Sauerstoff in die Pipette übergetreten ist, wird die

Spirale noch ca. 1 Minute auf Rotglut erhitzt, um sicher eine vollständige Verbrennung des Gases zu erzielen. War nur Wasserstoff vorhanden, so ist dieser schon bestimmt verbrannt, sobald die genügende Sauerstoffmenge eingetreten ist. Nach beendigter Verbrennung wird das in der Pipette vorhandene Gas in die Bürette übergeführt und sein Volumen bestimmt.

Die zur Verbrennung gelangende Gasmenge ist nur durch die Kapazität der Melsbürette begrenzt; doch wendet man in passender Weise weder von dem zu verbrennenden Gase noch vom Sauerstoff mehr als 100 ccm an, und auch das Volumen des Rückstandes soll nicht größer sein. Die Menge des Gases in der Pipette soll jederzeit während der Verbrennung so groß sein, daß das Quecksilber nicht über die Spirale ansteigt und so Kurzschluß hervorruft. Dieser Fall würde eintreten, wenn man reinen Wasserstoff mit reinem Sauerstoff verbrennt; man kann aber diese Schwierigkeit vermeiden, wenn man 100ccm Wasserstoff nicht mit reinem Sauerstoff, sondern mit ungefähr 95 ccm einer Mischung gleicher Teile Sauerstoff und Luft behandelt.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate zusammengestellt, welche in dem beschriebenen Apparat bei der Bestimmung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und des Rückstandes von Leuchtgas erhalten wurden; bei letzterem sowohl vor als nach der Absorption des Kohlenoxyds. Es sind weder für die geringen Temperaturschwankungen noch für eine etwaige Änderung des Barometerstandes während des Versuches Korrekturen angebracht.

Wasserstoff.

Der Wasserstoff wurde hergestellt durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Zink;¹ die Dämpfe der ersteren wurden durch Schütteln des Gases mit starker Kalilauge entfernt.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX*	X*
Angew. Wasserstoff ccm	99.6	100.0	98.6	99.8	99.4	95.85	97.5	51.15	85.0	34.7
Zusatz von O und Luft ccm	99.6	99.95	99.9	100.0	99.1	96.6	99.75	48.95	100.0	100.0
Gesamtvolumen ccm	199.2	199.95	198.5	199.8	198.5	191.95	197.25	100.1	185.0	134.7
Rückstand nach der Verbrennung ccm	50.0	50.1	50.8	50.55	49.7	49.1	51.2	23.4	82.65	82.7
Kontraktion ccm	149.2	149.85	147.7	149.25	148.8	142.85	146.05	76.7	52.35	52.0
Gefundene H-Menge ccm	99.47	99.9	98.47	99.5	99.3	95.23	97.37	51.13	34.9	34.67
Gefundene Procente Wasserstoff	99.9	99.9	99.9	99.7	99.9	99.9	99.9	100.0	99.7	99.8

* In den Reihen IX und X wurde nur Luft zugesetzt und geringere Mengen von Wasserstoff genommen. Die Resultate sind ziemlich gut, aber nicht so zufriedenstellend wie die mit dem Luftsauerstoffgemisch erhaltenen.

Kohlenoxyd.

Das Gas wurde durch Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure erhalten. Das gleichzeitig entstehende Kohlendioxyd wurde durch Ätzkali entfernt. Eine doppelte volumetrische Analyse des Gases durch Absorption mit Kupferchlorür zeigte, daß es 99.7% CO enthielt. Das bei dieser und den übrigen Verbrennungen verwendete Sauerstoffgas war durch Erhitzen von Kaliumchlorat und Mangandioxyd dargestellt und durch Schütteln mit Kalilauge gereinigt. Bei der Absorption mit alkalischer Pyrogallollösung erwies es sich als fast rein, da es 99.9% enthielt.

¹ Vergl. COOKE und RICHARDS, *Amer. Chem. Journ.* (1888) 10, 100.

Es vereinigen sich zwei Volumina Kohlenoxyd mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumina Kohlensäure; das angewandte Kohlenoxydvolumen ist also gleich dem gebildeten Kohlensäurevolumen oder dem doppelten Volumen der nach der Verbrennung resultierenden Kontraktion. In der folgenden Tabelle der Resultate sind die nach beiden Methoden berechneten Prozente des gefundenen Kohlenoxyds aufgeführt. Es sind auch die gefundenen Prozente CO angegeben, die unter der Annahme, daß das Gas nur 99.7 % CO enthielt, wie die Absorption mit Kupferchlorür ergab, berechnet wurden.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Angewandt CO ccm	73.1	60.7	82.1	80.95	78.1	77.95	83.05	79.0
Angew. Sauerstoff ccm	50.7	49.65	52.2	49.8	50.55	50.8	52.4	50.4
Gesamtvolumen ccm	123.8	110.35	134.3	130.75	128.65	128.75	135.45	129.4
Rückstand nach der Verbrennung ccm	87.4	80.1	93.3	90.4	89.65	89.8	93.95	89.95
Kontraktion ccm	36.4	30.25	41.0	40.35	39.0	38.95	41.50	39.45
Rückstand nach Ab- sorption v. CO ₂ in KOH	14.5	19.5	11.5	9.6	11.7	12.05	11.05	11.25
Kohlendioxyd ccm	72.9	60.6	81.8	80.8	77.95	77.75	82.90	78.70
Prozente CO aus der Kontraktion ber.	99.6	99.7	99.9	99.7	99.9	99.9	99.9	99.9
Proz. CO aus dem ge- bildeten CO ₂ ber.	99.7	99.8	99.6	99.8	99.8	99.7	99.8	99.6
Prozente CO aus der Kontraktion unter d. Annahme, daß 99.7 Proz. reines CO ent- halten sind	99.9	100.0	100.2	100.0	100.2	100.2	100.2	100.2
Proz. CO aus CO ₂ berechnet unter der Annahme, daß das Gas 99.7 Proz. CO enthielt	100.0	100.1	99.9	100.1	100.1	100.0	100.1	99.9

Methan.

Methan wurde zuerst aus Zinkstaub und Chloroform in wässrig-alkoholischer Lösung nach den Angaben von SABANEJEFF,¹ die von PHILLIPS² empfohlen werden, dargestellt. Das Produkt war jedoch nicht brauchbar, da es nicht nur Dämpfe von Alkohol und Chloroform, sondern auch Wasserstoff enthielt. Das Gas wurde daher weiterhin aus Natriumacetat und Natronkalk durch Erhitzen dargestellt und der dabei gleichzeitig entstehende Wasserstoff durch Überleiten über Palladiumschwarz entfernt. Vier nach dieser Methode ausgeführte Bestimmungen des vorhandenen Wasserstoffes gaben die folgenden Resultate.

	I.	II.	III.	IV.
Angewandtes Gas ccm	99.2	100.0	99.55	99.2
Rückstand nach dem Überleiten über Palladiumschwarz ccm.	92.75	93.5	93.0	92.8
Wasserstoff ccm.	6.45	6.5	6.55	6.4
Wasserstoff %	6.5	6.5	6.6	6.5

Es war zu erwarten, daß der nach der Wasserstoffbestimmung verbleibende Rückstand reines Methan sein würde; als jedoch 40.75 ccm desselben mit Sauerstoff in der Verbrennungspipette verbrannt wurden, betrug die Kontraktion 81.65 ccm und es bildeten sich 42.5 ccm Kohlensäure, woraus sich ergibt, daß noch ein Gas mit mehr als einem Atom Kohlenstoff im Molekül vorhanden war. Das Gas war also nicht rein genug, um zuverlässige Daten für die Bestimmung der Genauigkeit der Verbrennungsmethode zu geben; leider hatten wir nicht hinreichend Zeit, um neue Versuche über die Darstellung von reinem Methan anzustellen. Um daher wenigstens indirekt einige Resultate über die Genauigkeit der Methode für die Methanbestimmung zu erhalten, wurde eine Reihe von Verbrennungen des Leuchtgasrückstandes nach Entfernung der absorbierbaren Bestandteile vorgenommen.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1810.

² Amer. Chem. Journ. 16, 172.

Gleichzeitige Verbrennung und Bestimmung von Wasserstoff und Methan.

Leuchtgas wurde zur Entfernung von Kohlenwasserstoffdämpfen und von schweren Kohlenwasserstoffen in rauchende Schwefelsäure eingeleitet, dann zur Entfernung des Sauerstoffes mit alkalischer Pyrogalllösung geschüttelt und hierauf mit Ätzkali behandelt; das Kohlenoxyd wurde durch Schütteln mit einer alten und einer frischen Kupferchlorürlösung entfernt. Gemessene Mengen des Rückstandes, der jetzt nur noch Wasserstoff, Methan und Stickstoff enthielt, wurden dann in die Verbrennungspipette gebracht und nach der oben beschriebenen Methode mit Sauerstoff verbrannt.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Angewandter Gasrückstand ccm	61.4	64.5	67.0	64.0	65.7
Angew. Sauerstoff ccm	98.5	96.55	98.55	97.6	100.0
Gesamtvolumen ccm	159.9	161.05	165.55	161.6	165.7
Rückstand nach der Verbrennung ccm	58.8	54.95	55.3	56.3	57.6
Kontraktion ccm	101.1	106.1	110.25	105.3	108.1
Rückstand n. d. Absorption CO ₂ in KOH	34.3	29.15	28.6	30.7	31.4
Gefundenes CO ₂ ccm	24.5	25.8	26.7	25.6	26.2
Wasserstoff %	56.4	56.3	56.6	56.4	56.5
Methan %	39.9	40.00	39.9	40.0	39.9
Stickstoff (Diff.) %	3.7	3.7	3.5	3.6	3.6

Um einen Begriff von der relativen Genauigkeit und Konstanz der Resultate nach der Verbrennungs- und Explosionsmethode in der Hand desselben Experimentators zu erhalten, wurden zwei Analysen desselben Gasrückstandes in der HEMPEL'schen Gasexplosionspipette ausgeführt, wobei gleichfalls Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet wurde.

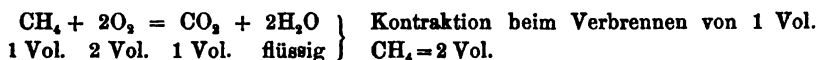
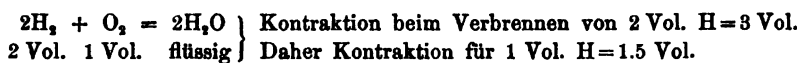
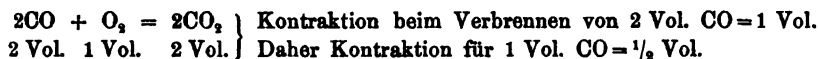
	I.	II.
Angewandter Gasrückstand ccm	12.0	12.35
Zugesetzte Luft ccm	83.2	83.45
Gesamtvolumen ccm	95.2	95.8
Rückstand nach der Explosion ccm	75.3	75.25
Kontraktion ccm	19.9	20.55
Rückstand nach der Absorption von CO ₂ in KOH	70.35	70.2
CO ₂ gefunden ccm	4.95	5.05
Wasserstoff %	55.3	56.4
Methan %	41.3	40.9
Stickstoff (Differenz) %	3.4	2.7

**Gleichzeitige Verbrennung und Bestimmung von Kohlenoxyd,
Wasserstoff und Methan.**

Eine Mischung der genannten Gase mit Stickstoff wurde dadurch erhalten, daß man aus Leuchtgas mit den üblichen Absorptionsmitteln nur die Kohlenwasserstoffdämpfe, die schweren Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Kohlensäure entfernte. Ein gemessenes Volumen des Rückstandes wurde in die Verbrennungspipette übergeführt und mit Sauerstoff verbrannt. Das rückständige Gas wurde hierauf in die Bürette übergeführt, um die Kontraktion zu bestimmen, weiterhin in der Kalilaugepipette von Kohlensäure befreit und sein Volumen nochmals bestimmt. Unterdessen war in die Verbrennungspipette ein bekanntes Volumen Wasserstoff hineingebracht worden. Die Pipette wurde wieder auf die gewöhnliche Weise mit der Bürette, die noch den Gasrest von Stickstoff und Sauerstoff enthielt, verbunden, sodann wurde der elektrische Strom geschlossen und der Sauerstoff langsam in den Wasserstoff übergeführt. Aus der resultierenden Kontraktion kann der vorhandene Überschuss an Sauerstoff berechnet werden und die Differenz zwischen dieser Zahl und dem

zuerst angewendeten Sauerstoffvolumen giebt die Menge des bei der Verbrennung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan verbrauchten Sauerstoffes.

Nachdem auf diese Weise die bei der Verbrennung auftretende Kontraktion, die Menge des gebildeten Kohlendioxyds und das verbrauchte Sauerstoffvolumen bestimmt ist, haben wir alle Daten für die Berechnung der vorhanden gewesenen Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Stickstoff. Die sich bei diesen Vorgängen abspielenden Reaktionen und die infolgedessen auftretenden Volumenänderungen sind folgende:¹



Aus den vorstehenden Gleichungen ergibt sich:

$$\text{Kontraktion} = \frac{1}{2}\text{CO} + \frac{3}{2}\text{H} + 2\text{CH}_4.$$

$$\text{Gebildetes Kohlendioxyd} = \text{CO} + \text{CH}_4.$$

$$\text{Verbrauchter Sauerstoff} = \frac{1}{2}\text{CO} + \frac{1}{2}\text{H} + 2\text{CH}_4.$$

Aus diesen letzten drei Gleichungen läßt sich eine Anzahl von Formeln für die Berechnung der verschiedenen Komponenten der ursprünglichen Gas Mischung ableiten. NOYES und SHEPARD gaben:

1. $\text{H} = \text{Kontraktion weniger verbrauchtem Sauerstoff.}$
2. $\text{CO} = \frac{2}{3}(2\text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{H weniger verbrauchtem Sauerstoff}).$
3. $\text{CH}_4 = \text{CO}_2 - \text{CO.}$
4. $\text{N} = \text{Ursprüngliches Volumen} - (\text{H} + \text{CO} + \text{CH}_4).$

An Stelle von 2. und 3. kann man auch setzen:

$$\text{CO} = \text{CO}_2 - \text{CH}_4 \text{ und}$$

$$\text{CH}_4 = \frac{2 \text{ Kontraktion} - \text{CO}_2 - 3\text{H}}{3}.$$

Wenn in dem ursprünglichen Gasgemisch kein Stickstoff vorhanden ist, so können die folgenden Gleichungen von VIGNON benutzt werden, in denen V das Volumen des zur Verbrennung angewendeten Gases bezeichnet.

$$\text{H} = V - \text{CO}_2.$$

$$\text{CO} = \frac{1}{2}\text{CO}_2 + V - \frac{2}{3} \text{Kontraktion.}$$

$$\text{CH}_4 = \frac{2}{3}\text{CO}_2 + \frac{1}{3} \text{Kontraktion} - V.$$

¹ Vergl. VIGNON, *Bull. Soc. Chim.* 1897, 832.

	I.	II.	III.	IV.
	ccm	ccm	ccm	ccm
Angew. Volumen des Gasrückstandes . .	83.45	85.05	83.05	86.95
Zugesetzter Sauerstoff	97.65	96.25	97.9	99.95
Gesamt volumen	181.10	181.30	180.95	186.90
Volumen nach der Verbrennung	49.3	46.95	49.75	49.5
Kontraktion nach der Verbrennung . .	131.8	134.35	131.2	137.4
Volumen nach Absorption von CO ₂	13.05	10.15	13.75	12.0
Volumen des bei der Verbrennung gebildeten Kohlendioxyds	36.25	36.8	36.0	37.5
Zur Bestimmung des überflüssigen Sauerstoffes angewandter Wasserstoff	50.65	40.8	41.35	40.9
Dieser Wasserstoff + Rückstandsvolumen nach der CO ₂ -Absorption	63.7	50.95	55.1	52.9
Volumen nach der Verbrennung	82.15	28.3	21.2	24.75
Kontraktion bei dieser Verbrennung	81.55	22.65	33.9	28.15
Überschüssiger Sauerstoff (= 1/3 der vorhergehenden Kontraktion	10.52	7.55	11.3	9.38
Bei der Verbrennung von CO, H und CH ₄ verbrauchter Sauerstoff	87.13	88.70	86.6	90.57

Die aus den obigen Zahlen berechneten Prozente der verschiedenen Gase sind die folgenden:

	%	%	%	%
Kohlenoxyd	6.2	6.1	6.2	6.0
Wasserstoff	53.5	53.7	53.7	53.9
Methan	37.3	37.2	37.2	37.1
Stickstoff (Diff.)	3.0	3.0	2.9	3.0

Bei der Ausführung der verschiedenen Verbrennungen, deren Resultate soeben aufgeführt sind, wurde beobachtet, daß bei den Gasen von geringerem Molekulargewicht ein bedeutend stärkerer Strom nötig war, um die Spirale im Glühen zu halten, als bei den schweren Gasen; dies ist wahrscheinlich eine Folge der verschiedenen spezifischen Wärmen und der verschiedenen Geschwindigkeit der Gasmoleküle. Besonders auffallend ist diese Erscheinung bei der Verbrennung des Wasserstoffes, bei welcher mit fortschreitender Verbrennung die Stromstärke herabgemindert werden muß, weil sonst der Strom, der in reinem Wasserstoff die Spirale nur auf Rotglut erhitzt, in dem zurückbleibenden Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff dieselbe schmelzen würde. Eine interessante Beobachtung, die

während der Ausführung der Arbeit gemacht wurde, ist, daß beim Erhitzen von Methan und Wasserdampf durch die Spirale sich der der folgenden Gleichung entsprechende Vorgang abspielt: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$.¹ Demgemäß sollte 1 Vol. Methan 4 Vol. der Mischung von CO und H geben. Ein nach dieser Richtung angestellter Versuch zeigte, daß 24.1 ccm unreines Methan sich auf 74.5 ccm expandierten, von denen Kupferchlorür 16.5 ccm absorbierte. Es ergibt sich hieraus, daß in dem ursprünglichen Gase 16.5 ccm Methan vorhanden waren, welche, mit Wasserdampf erhitzt, eine Volumenvermehrung von 49.5 ccm hätten geben sollen. Die beobachtete Expansion war 50.4 ccm, ein Resultat, welches hinreichend genau ist, um die oben angegebene Reaktionsgleichung zu stützen.

Daß die beobachtete Volumenzunahme nicht genauer mit der berechneten übereinstimmt, hat zweifellos seinen Grund darin, daß Kohlenoxyd bei hohen Temperaturen mit Wasserdampf unter Bildung von Kohlendioxyd und Wasserstoff reagiert.²

Diese Annahme bestätigen wir durch den folgenden Versuch: 79.75 ccm reines, feuchtes Kohlenoxyd wurden in die Verbrennungspipette gebracht und dann die Spirale ca. 5 Minuten lang erhitzt. Das Volumen des Gases stieg hierdurch auf 82.75 ccm, und es hatten sich, wie durch Absorption mit Kalilauge nachgewiesen wurde, 3.05 ccm Kohlendioxyd gebildet.

¹ Vor einigen Jahren beobachtete Coquillion dieselbe Reaktion bei Anwendung einer rotglühenden Palladiumspirale (*Compt. rend.* 86, 1198).

² Dixon, *Journ. Chem. Soc.* 49, 99—100.

Cornell University, Ithaca, N. Y., Juli 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1898.

Die Anwendung des Jods bei der Analyse der Alkalien und Säuren.

Von

CLAUDE F. WALKER und DAVID H. N. GILLESPIE.¹

Es ist eine bekannte Thatsache, daß beim Zusatz einer freien Mineralsäure zu einem neutralen Gemisch eines Jodats und eines Jodids das Jodat unter Bildung von freiem Jod nach der folgenden Gleichung reduziert wird



Diese Reaktion verläuft vollständig und ist unter den gewöhnlichen Bedingungen der Analyse nicht umkehrbar; sie kann daher für die Bestimmung des in einer Lösung von unbekannter Zusammensetzung vorhandenen Jodats oder Jodids sowohl, wie für die Bestimmung der freien Säure benutzt werden. Soll das in einer Lösung enthaltene Jodat bestimmt werden, so wird zu der Lösung ein Überschufs von Jodid, sowie freie Säure zugesetzt, das ausgeschiedene Jod direkt mit Natriumthiosulfat oder arseniger Säure titriert und dann $\frac{1}{6}$ des gefundenen Jods als ursprünglich in dem Jodat vorhanden in Rechnung gesetzt.² Ist andererseits eine Lösung, die Jodit enthält, zu analysieren, so wird dieselbe mit einem Überschufs von Jodat und freier Mineralsäure versetzt, worauf das ausgeschiedene Jod direkt in alkalischer Lösung mit arseniger Säure titriert wird. Von der gefundenen Menge werden $\frac{5}{6}$ als ursprünglich vorhandenen Jodid in Rechnung gestellt.³ — Handelt es sich schliesslich um die Analyse einer Lösung, die freie Säure enthält, so wird dieselbe mit einem Überschufs an Jodat und Jodid versetzt,

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* 135, 493; WALKER, *Z. anorg. Chem.* 16, 99.

³ GOOCH und WALKER, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 3, 293.

das ausgeschiedene Jod wird direkt mit Natriumthiosulfat titriert und das Äquivalent der Säure für das ganze ausgeschiedene Jod in Rechnung gestellt.¹

GRÖGER hat diese letztere Methode zur direkten Analyse verschiedener Mineralsäuren angewendet und hat bedeutend bessere Resultate erhalten, als bei der Benutzung pflanzlicher Indikatoren. Auch indirekt hat GRÖGER Lösungen der freien Alkalien und Karbonate analysiert, indem er dieselben in ein gemessenes, überschüssiges Volumen Säure, deren Titer vorher nach der beschriebenen Methode gestellt war, einfließen ließ und dann nach der gleichen Methode den Überschuß an Säure zurücktitrierte. Die einzige Schwierigkeit in diesem GRÖGER'schen Verfahren liegt darin, daß unter den vorhandenen Versuchsbedingungen die Endreaktion zwischen Jod und Thiosulfat einigermaßen unscharf wird, weil wegen der fortwährenden langsamen Jodabscheidung die Farbe stets wieder in blau umschlägt.

Wenn Jod auf eine Lösung eines Metallhydroxydes einwirkt bei einer Temperatur, die hoch genug ist, um die eventuell entstandenen geringen Mengen von Hypojoditen zu zerstören, so bildet sich schließlich eine vollkommen neutrale Lösung von Jodat und Jodid nach der folgenden Gleichung:



PHELPS² hat nachgewiesen, daß wenigstens beim Baryumhydroxyd die Reaktion unter den Versuchsbedingungen der Analyse regelmäßig und vollständig verläuft und daß überschüssiges Jod völlig unangegriffen in der neutralen Lösung bleibt und direkt mit arseniger Säure titriert werden kann. PHELPS verwendet diese Reaktion nicht nur zur Titerstellung von Barytlösungen, indem er diese in einer verschlossenen Flasche mit überschüssigem Jod kocht, sondern er basiert auch darauf eine Differenzmethode zur Bestimmung von Kohlensäure, indem er das frei gemachte Gas in eine gemessene Menge Barytwasser eintreten läßt und dann den Überschuß desselben in Gegenwart des Baryumkarbonates mit Jod kocht. Die guten Resultate, die PHELPS mit Baryumhydroxyd erhalten hatte, legten den Gedanken nahe, die Analyse von Alkalihydroxyd und eventuell von Alkalikarbonat nach einer einfacheren Methode als der

¹ KJELDAHL, *Zeitschr. anal. Chem.* 22, 366; FURRY, *Amer. Chem. Journ.* 6, 341; GRÖGER, *Zeitschr. angew. Chem.* 1894, 52.

² *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 2, 70.

GRÖGER'schen durch direkte Behandlung dieser Körper mit Jod in heisser Lösung zu versuchen. Ausserdem erschien es möglich, die PHELPS'sche Differenzmethode nicht nur bei Kohlensäure, sondern auch bei jeder beliebigen Säure oder irgend einer anderen Verbindung, welche mit den Metallhydroxyden wohldefiniert und vollständig reagiert, anzuwenden, vorausgesetzt natürlich, dass das gebildete lösliche oder unlösliche Produkt beim Erhitzen mit Jod nicht angegriffen wird. Indessen musste die PHELPS'sche Methode etwas modifiziert werden, um nicht grössere abgemessene Mengen Jod in verschlossenen Flaschen behandeln zu müssen, auf welche Weise allein ein mechanischer Verlust durch Erhitzen vermieden werden kann. Die Anwendung der Kochflasche wurde daher ganz aufgegeben; die zu analysierende Hydroxydlösung wurde vielmehr mit einem annähernd gemessenen Überschuss von Jodlösung versetzt, in einen Erlenmeyerkolben, der lose verschlossen war, um Verluste durch Spritzen zu vermeiden, gebracht und dann der Jodüberschuss fortgekocht. Nach dem Abkühlen wurde die zurückgebliebene farblose Flüssigkeit, welche ein neutrales Gemisch von Jodid und Jodat enthielt, mit einer Mineralsäure angesäuert und das freigemachte Jod mit Thiosulfat titriert. Die gefundene Menge Jod ist der Menge des zur Analyse verwendeten Alkalis äquivalent.

Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen zu dem Zwecke, die Grenzen der Reaktionen zwischen Jod einerseits und Baryumhydroxyd, Kaliumhydroxyd und Natriumkarbonat andererseits festzustellen, sowie die Möglichkeit ihrer Anwendung für die Analyse zu studieren.

Es wurde bald gefunden, dass die Reaktion zwischen Jod und Natriumkarbonat von der Zeit, den angewendeten Mengen und der Temperatur abhängt und dass sie nur unter gewissen Bedingungen, die sich bei der Analyse nicht herstellen lassen, vollständig verläuft. Bei Baryum- und Kaliumhydroxyd liessen sich die Originalmethode von PHELPS und die oben beschriebene Modifikation anwenden. Die modifizierte Methode ist besser ausführbar und geht schneller vor sich, als die erstere. Die in beiden Fällen erhaltenen Resultate stimmten mit einander überein, waren jedoch um einen kleinen fast konstanten Betrag niedriger als die nach der gewichtsanalytischen oder der GRÖGER'schen Methode erhaltenen Resultate.

Dieser Fehler in dem PHELPS'schen Original- und modifizierten Verfahren wird vielleicht veranlasst durch die Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf die alkalische Lösung während

der kurzen Zeit, wo sie mit der Atmosphäre in Berührung ist. Dies würde nun zwar den Wert der Methode für die genaue Bestimmung von Hydroxyden beeinflussen, nicht aber die Genauigkeit irgend einer auf die PHELPS'sche oder einer Modifikation derselben begründeten Differenzmethode. Bewiesen wird dies durch das PHELPS'sche Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure und durch die vorliegende Untersuchung über die Salz- und Schwefelsäure. Die Analysen der zwei Säuren wurden so ausgeführt, daß die zu untersuchende Lösung derselben in ein gemessenes Volumen von Baryum- oder Kaliumhydroxyd, dessen Titer vorher nach der modifizierten PHELPS'schen Methode eingestellt war, einfließen gelassen wurde. Der geringe Überschufs des Hydroxyds wurde sodann nach derselben Methode bestimmt; die so erhaltenen Resultate stimmten mit den nach der gravimetrischen und der GRÖGER'schen Methode erhaltenen überein. Es erscheint als wahrscheinlich, daß andere Säuren und Verbindungen, für die bisher keine schnell ausführbare jodometrische Methode bestand, nach einem dem beschriebenen ähnlichen Verfahren, welches bei Kohlen- Salz-, und Schwefelsäure gute Resultate geliefert hat, analysiert werden können.

Zur Prüfung der Methode wurden $\frac{1}{10}$ -norm. Alkalihydroxyd-lösungen hergestellt, die sehr sorgfältig in verschlossenen Flaschen aufbewahrt wurden. Zur Analyse wurden die erforderlichen Mengen in automatisch sich füllenden Büretten, die gleichfalls mit einem Ventil versehen waren, abgemessen. Alle Gefäße, sowie das benutzte Wasser waren nach Möglichkeit von Kohlensäure befreit worden; die Operationen wurden möglichst schnell ausgeführt.

Bei der nach PHELPS ausgeführten Analyse wurde ein sorgfältig abgemessener Überschufs von $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung in eine kleine Ätherwaschflasche gebracht und möglichst schnell mit der gewünschten Menge Alkali versetzt.

Der Stopfen, an dem eine WILL-VARRENTRAPP'sche Absorptionskugel angeschmolzen war, wurde sodann auf die Flasche gesetzt und in die Kugel wurde eine 5%ige Jodkaliumlösung eingefüllt, um jedes Entweichen von Joddämpfen aus dem Apparat unmöglich zu machen. Der Apparat wurde sodann auf einer kleinen Flamme erhitzt, bis die Flüssigkeit siedete, event. wurde diese ganz kurze Zeit im Sieden erhalten und dann in fließendem Wasser abgekühlt. Inhalt von Kugel- und Verbindungsröhren wurde in den Kolben gespült, und der Überschufs des freien Jodes mit arseniger Säure zurücktitriert unter Zusatz von 5 ccm Stärkelösung. Um gegen

jeden mechanischen Verlust an Jod während des Kochens und gegen einen durch Karbonat oder andere vorhandene Verunreinigungen veranlaßten Fehler gesichert zu sein, wurden eine Anzahl blinder Analysen ausgeführt.

Einige der mit Baryumhydroxyd erhaltenen Resultate sind in Tabelle I aufgeführt. Der Fehler der verschiedenen Analysen derselben Reihe ist nicht groß und die Resultate sind unabhängig von der zur Analyse verwendeten Menge der Substanz und dem angewandten Überschufs von Jod.

Tabelle I.

Analyse einer $\frac{1}{10}$ -norm. Baryumhydroxydlösung.

(Durch Kochen in einer mit Ventil verschlossener Flasche mit einem Überschufs von Jod.)

Nr.	Angewandtes Ba(OH)_2 ccm	Angewandtes Jod g	Jod von Ba(OH)_2 verbraucht g	Ba(OH)_2 gefunden g	Im Mittel g	Fehler g
1	10	0.13	0.1054	0.0712	0.0699	+0.0013
2	10	0.14	0.1028	0.0692	0.0699	—0.0007
3	20	0.23	0.2072	0.1399	0.1398	+0.0001
4	20	0.25	0.2074	0.1401	0.1398	+0.0003
5	40	0.44	0.4148	0.2798	0.2796	+0.0002
6	40	0.44	0.4148	0.2802	0.2796	+0.0006
7	40	0.48	0.4160	0.2809	0.2796	+0.0013
8	40	0.48	0.4126	0.2786	0.2796	—0.0010
9	40	0.51	0.4115	0.2779	0.2796	—0.0017
10	40	0.51	0.4136	0.2793	0.2796	—0.0003

Die Analyse von Kaliumhydroxyd wurde in der gleichen Weise ausgeführt, wie die des Baryumhydroxyds und gab ähnliche Resultate, welche in Tabelle II (siehe S. 199) folgen.

Die Analyse nach der modifizierten PHELPS'schen Methode wurde folgendermassen ausgeführt. In einen Erlenmeyerkolben brachte man eine passende Menge einer annähernd gemessenen $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung im Überschufs und liefs in diese das gewünschte Volumen der Alkalilösung hineinfliefsen. Der Kolben war durch ein kleines Ventil, welches aus einer Hälfte einer zweischenkligen Calciumchloridtrockenröhre hergestellt war, verschlossen, um einen Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Auf einer kleinen

Tabelle II.

Analyse von $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumhydroxydlösung.

(Durch Kochen in einer mit Ventil verschlossenen Flasche mit einem Überschuß von Jod.)

Nr.	Angewandtes KOH ccm	Angewandtes Jod g	Jod, von KOH verbraucht g	Gefundenes KOH g	Mittel g	Fehler g
1	10	0.20	0.1621	0.0716	0.0717	-0.0001
2	10	0.23	0.1631	0.0715	0.0717	-0.0002
3	15	0.30	0.2404	0.1063	0.1076	-0.0003
4	15	0.30	0.2429	0.1074	0.1076	-0.0002
5	15	0.34	0.2431	0.1075	0.1076	-0.0001
6	25	0.51	0.4089	0.1808	0.1792	+0.0016
7	25	0.51	0.4058	0.1794	0.1792	+0.0002

Flamme wurde sodann das Gefäß bis zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt, und so lange gekocht, bis sowohl aus dieser als auch aus dem Ventilaufsatz jede Spur Jod entwichen war. Das Volumen der Flüssigkeit wurde sowohl vor als auch während des Kochens sorgfältig reguliert und immer möglichst gering bemessen; es betrug beim Beginn etwa 100 ccm, am Ende der Operation etwa 35 ccm. Beim Baryumhydroxyd mußte darauf geachtet werden, daß die Lösung genügend verdünnt war, um eine Abscheidung des schwer löslichen Baryumjodats zu verhindern. Um ein möglichst gleichmäßiges Kochen zu erzielen, wurde eine kleine Platinspirale in den Kolben hineingebracht. Nach Beendigung des Siedens wurde die farblose Flüssigkeit, die ein neutrales Gemisch von Jodat und Jodid enthielt, mit fließendem Wasser gekühlt und mit 10 ccm einer verdünnten Salzsäure (1:3) oder Schwefelsäure (1:3) versetzt. Das freigemachte Jod wurde direkt unter Zusatz von 5 ccm einer Stärkelösung mit Thiosulfat titriert. Bei Baryumhydroxyd wurde das Jod durch verdünnte Salzsäure (1:3) in Freiheit gesetzt, um nicht in Gegenwart des gefällten Baryumsulfats arbeiten zu müssen; bei Kaliumhydroxyd dagegen wurde verdünnte Schwefelsäure (1:3) angewendet. Da nach Untersuchungen von PICKERING¹ die Titrationen mit Thiosulfat in saurerer Lösung einen Fehler involvieren, wurde eine Reihe von blinden Analysen ausgeführt, aus denen hervorging, daß ein solcher Fehler, wenigstens unter den in den vorliegenden

¹ Journ. Lond. Chem. Soc. 37, 134.

Analysen herrschenden Bedingungen, nicht auftritt. Wie früher, so wurde auch in diesem Falle darauf gesehen, daß jeder mögliche Fehler, der durch die Gegenwart von Karbonat oder anderen Verunreinigungen in den Reagentien entstehen konnte, vermieden wurde.

In Tabelle III sind die Resultate einer Reihe von Analysen von Baryumhydroxydlösung nach der soeben beschriebenen, modifizierten Methode aufgeführt. Sie stimmen ziemlich gut mit den Resultaten in Tabelle I überein.

Tabelle III.

Analyse einer $\frac{1}{10}$ -norm. Baryumhydroxydlösung.

(Durch Kochen mit einem Überschufs von Jod in einem offenen Kolben bis zur Entfärbung und Ansäuern des Rückstandes.)

Nr.	Angewandtes Ba(OH)_2 ccm	Angewandtes Jod g	Von Ba(OH)_2 verbrauchtes Jod g	Gefundenes Ba(OH)_2 g	Mittel g	Fehler g
1	10	0.13	0.1023	0.0691	0.0695	-0.0004
2	10	0.16	0.1020	0.0689	0.0695	-0.0006
3	15	0.18	0.1548	0.1046	0.1043	+0.0003
4	15	0.20	0.1546	0.1045	0.1043	+0.0002
5	20	0.23	0.2049	0.1384	0.1390	-0.0006
6	20	0.25	0.2058	0.1390	0.1390	± 0.0000
7	20	0.32	0.2065	0.1394	0.1390	+0.0004
8	25	0.29	0.2567	0.1734	0.1738	-0.0004
9	25	0.32	0.2562	0.1730	0.1738	-0.0008
10	40	0.47	0.4120	0.2783	0.2780	+0.0003
11	40	0.48	0.4119	0.2782	0.2780	+0.0002
12	40	0.48	0.4152	0.2804	0.2780	+0.0004
13	40	0.49	0.4109	0.2775	0.2780	-0.0005

Die Resultate der mit Kaliumhydroxyd nach der modifizierten Methode ausgeführten Analysen sind in Tabelle IV enthalten; sie stimmen mit den in Tabelle II stehenden gut überein.

Tabelle IV.

Analyse von $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumhydroxydlösung.

(Durch Kochen mit einem Überschuß von Jod im offenen Kolben bis zur Entfärbung und Ansäuern des Rückstandes.)

Nr.	Angewandtes KOH ccm	Angewandtes Jod g	Durch KOH verbrauchtes Jod g	Gefundenes Ba(OH) g	Mittel g	Fehler g
1	10	0.20	0.1624	0.0718	0.0721	−0.0003
2	10	0.23	0.1618	0.0715	0.0721	−0.0006
3	10	0.25	0.1622	0.1717	0.0721	−0.0004
4	15	0.30	0.2459	0.1087	0.1082	+0.0005
5	15	0.34	0.2473	0.1093	0.1082	+0.0011
6	15	0.38	0.2441	0.1079	0.1082	−0.0003
7	20	0.41	0.3274	0.1447	0.1442	+0.0005
8	20	0.46	0.3259	0.1441	0.1442	−0.0001
9	20	0.51	0.3269	0.1445	0.1442	+0.0003
10	25	0.51	0.4052	0.1791	0.1803	−0.0012
11	25	0.57	0.4082	0.1805	0.1803	+0.0002
12	25	0.63	0.4080	0.1804	0.1803	+0.0001

Eine gravimetrische Analyse der Baryumhydroxydlösung, bei der das Baryum als Sulfat gewogen wurde, ergab einen Gehalt von 0.1411 g Ba(OH)₂ in je 20 ccm. Die Analyse derselben Lösung nach der GRÖGER'schen Methode gab für das gleiche Volumen den Gehalt von 0.1420 g; wogegen nach dem PHELPS'schen Verfahren 0.1398 g und nach der modifizierten Methode 0.1390 g gefunden wurden. Daß diese Differenz von 2 mg zwischen den gravimetrischen und GRÖGER'schen Bestimmungen einerseits und der PHELPS'schen und modifizierten Methode andererseits dem Einfluß der atmosphärischen Kohlensäure zugeschrieben werden kann, ist bereits erwähnt worden. Eine gravimetrische Analyse der Kaliumhydroxydlösung durch Verdampfen und Wägung als KCl gab 0.1111 g in 20 ccm übereinstimmend mit 0.1106 g nach der GRÖGER'schen Methode. Die Analyse nach der PHELPS'schen Methode und ihrer modifizierten Form ergab für die gleiche Lösung 0.1076 g bzw. 0.1082 g. Diese Resultate stimmen vollkommen mit den beim Baryumhydroxyd erhaltenen überein.

Bei der Anwendung des modifizierten PHELPS'schen Verfahrens zur indirekten Bestimmung von Salz- bzw. Schwefelsäure war die Ausführung genau so wie bei der Bestimmung von Baryum- und

Kaliumhydroxyd in Tabelle III und IV beschrieben ist. Die zu analysierende saure Lösung wurde in einen Erlenmeyerkolben gebracht, ein gemessener Überschuss von titriertem Alkali hinzugefügt und dann die Operation wie beschrieben zu Ende geführt. Es fand sich, daß Baryumhydroxyd und Kaliumhydroxyd ohne Unterschied in der Genauigkeit zur Analyse von Salz- bzw. Schwefelsäure angewendet werden kann.

Die Resultate sind in den Tabellen V, IV und VII zusammengestellt.

Tabelle V.

Analyse von $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure.

(Durch Zusatz eines Überschusses von $\frac{1}{10}$ -norm. Baryumhydroxydlösung, Kochen mit einem Überschuss von Jod bis zur Entfärbung und Ansäuern des Rückstandes.)

Nr.	Angewandtes HCl ccm	Angewandtes Ba(OH) ₂ g	Durch HCl verbrauchtes Ba(OH) ₂ g	Gefundenes HCl g	Mittel g	Fehler g
1	15	0.17	0.1128	0.0480	0.0476	+0.0004
2	15	0.17	0.1118	0.0475	0.0476	—0.0001
3	15	0.17	0.1112	0.0473	0.0476	—0.0003
4	25	0.26	0.1860	0.0791	0.0794	—0.0003
5	25	0.26	0.1866	0.0794	0.0794	±0.0000
6	35	0.34	0.2634	0.1120	0.1111	+0.0009
7	35	0.34	0.2603	0.1107	0.1111	—0.0004

Tabelle VI.

Analyse von $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure.

(Durch Zusatz eines Überschusses von $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge, Kochen mit überschüssigem Jod bis zur Entfärbung und Ansäuern des Rückstandes.)

Nr.	Angewandtes HCl ccm	Angewandtes KOH g	KOH durch HCl verbraucht g	Gefundenes HCl g	Mittel g	Fehler g
1	20	0.14	0.0972	0.0633	0.0633	±0.0000
2	20	0.14	0.0975	0.0634	0.0633	+0.0001
3	25	0.14	0.1222	0.0795	0.0791	+0.0004
4	25	0.14	0.1207	0.0785	0.0791	—0.0006

Tabelle VII.

Analyse von $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure.

(Durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ -norm. Baryumhydroxydlösung im Überschuß, Kochen mit überschüssigem Jod bis zur Entfärbung und Ansäuern des Rückstandes.)

Nr.	Angewandtes H_2SO_4	Angewandtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch H_2SO_4 verbraucht	Gefundenes H_2SO_4	Mittel	Fehler
	ccm	g	g	g	g	g
1	10	0.21	0.0884	0.0506	0.0498	+0.0008
2	10	0.21	0.0880	0.0503	0.0498	+0.0005
3	15	0.30	0.1328	0.0754	0.0748	+0.0006
4	15	0.30	0.1313	0.0751	0.0748	+0.0003
5	25	0.43	0.2168	0.1239	0.1246	-0.0007
6	30	0.43	0.2600	0.1481	0.1495	-0.0014

Eine Analyse der Salzsäure nach der GRÖGER'schen Methode, die in allen Fällen sich als übereinstimmend mit der gravimetrischen erwiesen hatte, gab als Gehalt für 25 ccm 0.0801 g HCl, während nach der neuen Methode übereinstimmend 0.0794 g und 0.0791 g gefunden wurden. Eine Analyse der Schwefelsäure nach GRÖGER ergab für 25 ccm 0.1241 g H_2SO_4 , übereinstimmend mit 0.1246 g nach der neuen Methode.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß die Reaktion zwischen Jod und den Hydroxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle in heißer Lösung unter den gegebenen Bedingungen der Analyse regelmäßig und vollständig verläuft, ohne durch die Massenwirkung eines großen Überschusses von Jod beeinflusst zu werden. Für die Analyse verwendet man die Reaktion am besten so, daß man das Alkali mit einem Überschuß von Jod versetzt, den Überschuß durch Kochen entfernt und das Jod im Rückstand bestimmt.

Während einige mechanische Schwierigkeiten die letzte Genauigkeit bei diesem Verfahren als direkte Bestimmung für Alkalien vielleicht beeinflussen, verläuft die eigentliche Reaktion jederzeit regelmäßig und kann mit ziemlicher Sicherheit für die indirekte Analyse von Säuren und event. von anderen Verbindungen benutzt werden. Die Einwirkung von Jod auf Alkalikarbonate dagegen verläuft unregelmäßig und kann nicht zur Basis eines analytischen Prozesses gemacht werden.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1898.

Über die Vanadinverbindungen von der Form VX_2 .

Von

A. PICCINI.

Vorläufige Mitteilung.

In seinen klassischen Untersuchungen über das Vanadin hat Roscoe unter Anderem, bewiesen, daß die schwefelsaure Lösung von Vanadinsäure als endgiltiges Reduktionsprodukt mit Zink, Cadmium u. s. w. eine lavendelblaue Flüssigkeit giebt, welche das Vanadin in der Form VX_2 enthält, und hat er vermutet, daß sich ein Sulfat bildet, in welchem der Wasserstoff der Schwefelsäure durch die äquivalente Metallmenge ersetzt wird.¹ Roscoe versuchte nicht das Vanadiumsulfat zu trennen und, soviel ich weiß, hat dies Niemand nach ihm versucht.

Seit langer Zeit mit dem näheren Studium der Beziehungen beschäftigt, die das Vanadin mit den ihm homologen und heterologen Elementen hat,² hielt ich es für interessant, die ganze Reihe VX_2 herzustellen und zu studieren, von der man bis jetzt nur das Protoxyd VO und das Dichlorür VCl_2 (auf trockenem Wege bereitet) kennt und von der deshalb die Funktion gänzlich unbekannt ist.

1. Mit elektrolytischen Prozessen, in geeigneter Weise angewandt, ist es mir gelungen, die schwefelsaure Lösung von Vanadinsäureanhydrid so zu reduzieren, daß ich eine violettblaue Flüssigkeit erhielt, die, im leeren Raum über Schwefelsäure abgedampft, monoklyne Krystalle von violettazurblauer Farbe gegeben hat ($VSO_4 + 7H_2O$). Um diese Krystalle zu sammeln und sie in einem zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, ist die größte Vor-

¹ „Researches on Vanadium“, *Phil. Transactions* 1867.

² Piccini und Giorgis, *Gazz. Chim.* 23, 55; Piccini, *Z. anorg. Chem.* 11, 106; 13, 441; 17, 355.

sicht erforderlich; es genügt, daß sie kaum mit der Luft in Berührung kommen, um sich gleich zu verändern, indem sie die Farbe ändern und allen Glanz verlieren.

2. Wenn man der Vanadlösung Ammoniumsulfat in dem Verhältnis $V_2O_5 : 2(NH_4)_2SO_4$ zusetzt und man in derselben Weise elektrolysiert, erhält man als Endprodukt eine violettblaue Flüssigkeit, von der im leeren Raum ein schönes amethystblaues Salz des monoklinen Systems krystallisiert ($VSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$). Dieses Salz, obwohl sehr leicht oxydierbar, kann man viel besser handhaben als das erste.

3. Wenn man statt Ammoniumsulfat Kaliumsulfat zusetzt und man in derselben Weise verfährt, erhält man ein anderes monoklines Salz, welches sehr Nr. 2 ähnlich ist, aber sich leichter in Wasser löst ($VSO_4 \cdot K_2SO_4 + 6H_2O$).

Es ist auch möglich, Vanadinsulfate (VSO_4) mit anderen Vitriolen in isomorphen Mischungen krystallisiert zu erhalten.

Alle diese drei Körper lösen sich in reinem Wasser mit gelber oder braungelber Färbung, je nach der Konzentration; in Gegenwart von Säuren hat man eine violettblaue oder lavendelblaue Färbung. Sowohl die sauren Lösungen, als auch die neutralen absorbieren Sauerstoff mit ungewöhnlicher Begierde und geben sehr energische Reduktionsreaktionen.

Es war vor allem notwendig, mit quantitativen Versuchen den Oxydationsgrad dieser Verbindungen festzustellen, und dazu dient sehr gut Kaliumpermanganat. Dieses wird sofort durch die sauren Lösungen der Verbindungen VX_2 mit Bildung von Vanadsäure reduziert; die durch das Kaliumpermanganat oxydierte Lösung kann man mit schwefliger Säure reduzieren und nachdem man den Überschuß von dieser vertrieben hat, kann man von neuem das Reduktionsvermögen bestimmen, welches jetzt die Verbindungen VX_4 besitzen. Es ist klar, daß die Menge Kaliumpermanganat, die das zweite Mal gebraucht worden ist, genau der dritte Teil von der das erste Mal gebrauchten sein muß, abgesehen von den Veränderungen, die immer mehr oder weniger diese Verbindungen durch die Einwirkung der Luft erfahren.

Hier folgen die Resultate der Analysen der drei Verbindungen:

0.9648 g der Verbindung Nr. 1 entfärben: a) in der ersten Reduktion 101.8 ccm Kaliumpermanganat $\frac{1}{10}$ -norm. und b) in der zweiten 35.1 ccm.

Daraus ergibt sich:

Gefunden:		Berechnet für $\text{VSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$:
V = a)	17.95 %	b) 18.55 %
		18.68 %

I. 0.4841 g der Verbindung Nr. 2 entfärben: a) in der ersten Reduktion 36.5 ccm Kaliumpermanganat $\frac{1}{10}$ -norm. und b) in der zweiten 12 ccm.

II. 0.4778 g gaben durch Calcinierung 0.1222 g Vanadinsäureanhydrid und dieses in Schwefelsäure gelöst und mit schwefliger Säure reduziert, entfärbt b) 12.8 ccm Kaliumpermanganat.

Daraus ergibt sich:

Gefunden:				Berechnet für	
I.		II.		VSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ +6H ₂ O:	
V = a)	12.81 %	b)	13.17 %	a)	13.12 %
		b)	13.15 %		13.18 %

Die Bestimmung II bestätigt nicht nur den Wert des Vanadins, sondern beweist auch, daß im Salze keine anderen fixe Bestandteile enthalten sind.

I. 0.7928 g der Verbindung Nr. 3 entfärben: a) in der ersten Reduktion 53.9 ccm Kaliumpermanganat und b) in der zweiten 18.4 ccm.

II. 1.3227 g gaben durch Erhitzung mit trockenem Natriumkarbonat 0.3859 g Wasser.

Daraus ergibt sich:

		Gefunden:		Berechnet für
		I.	II.	$\text{VSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$:
V	= a) 11.57 %	b) 11.83 %	—	11.88 %
H ₂ O	= —	25.39 „	—	25.17 „

Diese Analysen genügen, um zu beweisen, daß das Vanadium Verbindungen von der Form VX_2 geben kann, welche ihrer krystalinischen Form und ihrer Zusammensetzung wegen denjenigen der Metalle der sogenannten Magnesiumreihe analog sind. Die Analogie des VO mit CrO ist schon mit Gewißheit bewiesen.

Es sind weitere Versuche im Gange, um andere Glieder dieser Reihe herzustellen, und behalte ich mir vor, auf dieses Thema zurückzukommen und die Herstellungsprozesse, welche viel Zeit und große Sorgfalt erfordern, ausführlich zu beschreiben, und besonders behalte ich mir vor, die Reduktionsreaktionen zu studieren, die diese Verbindungen zeigen und die mir, nach dem wenigen, was ich bis jetzt gesehen habe, von besonderem Interesse zu sein scheinen, da man unter den anorganischen Verbindungen keine so energischen Reduktionsmittel kennt, in denen man die verschiedenen Oxydationsstufen Schritt für Schritt verfolgen kann.

Ich bin jetzt damit beschäftigt, auch die Herstellung der Verbindungen TiX_2 zu versuchen, die Schwierigkeiten bieten wird, die noch gröfser sind als diejenigen, die in der Herstellung der Verbindungen VX_2 entgetreten, wie man aus dem periodischen System ersieht (Ti, V, Cr, Mn).

Herrn Prof. BARTALINI bin ich sehr verpflichtet für seine vorläufigen krystallographischen Untersuchungen.

Florenz, Pharmazeut.-chem. Laborat. des Istituto Superiore.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1898.

Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle.

Von

VINCENT CZEPINSKI.

Mit 7 Figuren im Text.

I. Einleitung.

1. Allgemeines.

Nachdem es DAVY gelungen war, auf dem Wege der flüssigen Elektrolyse die Sauerstoffverbindungen der Alkalimetalle zu zerlegen und so diese früher unbekannten Elementarstoffe zu isolieren und nachdem etwas später FARADAY durch quantitative Elektrolyse der geschmolzenen Halogenverbindungen der Schwermetalle die elektrochemischen Äquivalente derselben bestimmte und so das allgemein bekannte fundamentale Gesetz der Elektrochemie abzuleiten vermochte, befaßte sich die Forschung mit der Elektrolyse der geschmolzenen Metallverbindungen nur von Zeit zu Zeit. Einerseits hoffte man durch genauere Erforschung der elektrochemischen Prozesse bei hohen Temperaturen manches für die Technik wichtige Problem zu lösen. Andererseits aber war das Beispiel der Lösungen zu lockend, um nicht zu versuchen, durch Ermittlung mancher physikalischer Konstanten, z. B. des elektrischen Leitungsvermögens, einen tieferen Einblick in die Konstitution der geschmolzenen Salze zu gewinnen. In ersterer Richtung bewegen sich die ältesten elektrochemischen Arbeiten von BUNSEN und die neuesten von CASTNER BORCHERS, HULIN und anderen. Das letzte Dezennium ist besonders reich an solchen Untersuchungen. Hierzu sind auch manche Bestrebungen zu zählen, eine gute und einwandfreie Darstellungs- und Trennungsmethode für Schwermetalle auf elektrochemischem Wege

herauszufinden. Ich weise hier auf die wichtige und lehrreiche Untersuchung von Prof. RICHARD LORENZ:¹ „Versuche zur Begründung eines gemeinsamen elektrolytischen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens“ hin.

Die meisten dieser Untersuchungen sind aber rein präparativer Natur. Sie enthalten meist eine umfassende Beschreibung der qualitativen Seite der Elektrolyse der geschmolzenen Verbindungen und begnügen sich mit den Angaben der Stromdichte- und Spannungsverhältnisse, die übrigens auf Spezialfälle sich beschränken, zu unbestimmt und nicht genügend sind, um daraus irgend welche Schlüsse allgemeinen Charakters zu ziehen. Es fehlen überhaupt genauere Messungen der bei der Ausführung der Elektrolyse wichtigen Konstanten.

Eine Ausnahme bildet in dieser Hinsicht die elektrische Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze, die eingehend und systematisch von BRAUN, FOUSSEREAU, GRAETZ, POINCARÉ u. a. untersucht wurde. Aber für die Kenntniss der Konstitution der geschmolzenen Elektrolyte erwies sich diese Konstante von geringem Wert.

Von den übrigen Konstanten sind aber bisher fast gar keine ermittelt. Dafs sich jedoch die Methoden, die man bei wässerigen Lösungen anwendet, mit gleichem Erfolge auch bei geschmolzenen Elektrolyten anwenden lassen, zeigte u. a. Prof. RICHARD LORENZ, indem er die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Chlorzink nach der Methode von LE BLANC bestimmte. Bei dieser Operation konnten gleichzeitig die Erfahrungen bei der qualitativen Untersuchung der Elektrolyse dieses Körpers verwendet werden.

Eine umfassende Untersuchung der Polarisierung bei geschmolzenen Elektrolyten ist aber bisher nicht ausgeführt worden und insbesondere nicht in Rücksicht auf die theoretischen Konsequenzen einer solchen und den Zusammenhang dieser Grösse mit anderen Faktoren, wie der Temperatur u. a.

Um die hier vorhandene Lücke auszufüllen, wurde mir von Hrn. Prof. RICHARD LORENZ vorgeschlagen, die Grösse der Polarisierung bei der Elektrolyse der geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln und zu

¹ *Z. anorg. Chem.* (1895) 10, 78.

prüfen, ob dieselbe denjenigen Forderungen entspricht, die sich aus der Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre auf die chemischen Vorgänge ergeben.

2. Zusammenhang zwischen der Polarisierung und der freien Energie.

Bei der Elektrolyse eines beliebigen im Gleichgewichte befindlichen chemischen Systems ist mit der elektrolytischen Zersetzung eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes verbunden. Der dazu nötige Arbeitsaufwand wird vom elektrischen Strome geliefert. Daraus folgt, dass der hindurchgeleitete Strom eine elektromotorische Gegenkraft zu überwinden hat, denn elektrolysieren wir bei konstant gehaltener Temperatur ein chemisches System, so beobachtet man eine Reaktion in solchem Sinne, daß sie dem hindurchgeleiteten Strome elektromotorisch sich widersetzt.¹ Durch diesen Satz sind die Grundprinzipien der thermodynamischen Behandlung der Polarisationserscheinungen gegeben.

Über den Mechanismus der Polarisationserscheinungen bei der Elektrolyse der Lösungen sind wir, dank den grundlegenden Untersuchungen von NERNST, OSTWALD und LE BLANC, genügend unterrichtet. Im allgemeinen tritt bei der Elektrolyse die Polarisierung auf, wenn entweder die Oberfläche der Elektroden eine chemische Veränderung erleidet oder wenn die die Elektroden umgebenden Schichten der Lösung in ihrer Zusammensetzung verändert werden. Bei der Elektrolyse der geschmolzenen Halogenverbindungen zwischen zwei Kohleelektroden wird an der Kathode flüssiges oder festes Metall abgeschieden, an der Anode entweicht Gas. Es bildet sich auf diese Weise eine galvanische Kette aus, bestehend aus der Metallelektrode, dem geschmolzenen Elektrolyten und einer Gaselektrode. Die Kohleanode belädt sich mit dem gasförmigen Chlor, Brom oder Jod und wirkt ähnlich wie eine plattinierte Platin-elektrode in Lösungen. Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß zwischen der Kohle und dem abgeschiedenen Halogen keine chemische Reaktion stattfindet. Die elektromotorische Kraft einer solchen Kette wirkt der elektromotorischen Kraft des elektrolysierenden Stromes entgegen. Man kann diese elektromotorische Kraft entweder als solche bestimmen oder in Form der ihr gleichen Gegenkraft der Polarisierung eines solchen Systems während der Elektrolyse.

¹ Siehe NERNST, „Theoretische Chemie“, S. 563.

Man könnte nun diese elektromotorischen Gegenkräfte entweder vom Standpunkte der elektrolytischen Dissoziationstheorie, oder vom Standpunkte des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik aus diskutieren. Im folgenden soll der letztere Weg beschritten werden.

Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre auf chemische Vorgänge verdanken wir W. GIBBS und H. v. HELMHOLTZ. Insbesondere die von HELMHOLTZ herrührende Formulierung dieses Hauptsatzes erscheint für die Aufklärung chemischer Prozesse am meisten geeignet.

Die früher sehr verbreitete Annahme, daß die Wärmetönung einer chemischen Reaktion ein Maß der sich dabei auslösenden chemischen Kräfte bilde, hat sich dabei allgemein als unstatthaft erwiesen. Hingegen unterscheidet v. HELMHOLTZ zwischen demjenigen Betrag der Änderung der Gesamtenergie, der in Arbeit umwandelbar ist, und demjenigen, der als Wärme erscheint, und kommt zu der Aufstellung einer für jedes Körpersystem charakteristischen Funktion, die ganz eindeutig durch den jeweiligen Zustand dieses Körpersystems bestimmt ist und die ihrer Grösse nach ein wirkliches Maß der chemischen Verwandtschaftskräfte darstellt. Wie die Wärmetönung einer chemischen Reaktion nur durch den Anfangs- und Endwert der Gesamtenergie des Systems bestimmt ist, so ist, einen isothermen und umkehrbaren chemischen Vorgang vorausgesetzt, die maximale dabei zu gewinnende Arbeit durch den Anfangs- und Endwert dieser Funktion gegeben. Die Änderung dieser Funktion steht also ganz in derselben Beziehung zu dem Betrag der Wärmetönung, der beliebig und frei in Arbeit verwandelbar ist, wie die Änderung der Gesamtenergie zu der gesamten Wärmetönung. Aus diesem Grunde nennt v. HELMHOLTZ diese Funktion die „freie Energie“ des Systems. Es ist somit die freie Energie eines beliebigen chemischen Systems und nicht die Gesamtenergie für die Richtung der Veränderung ausschlaggebend, die eintreten muß. Nur diejenigen isothermen chemischen Veränderungen sind im stande, Arbeit zu leisten, die mit Abnahme der freien Energie verbunden sind, und können von selbst eintreten, einerlei ob es exotherme oder endotherme Veränderungen sind. Ist der Vorgang umkehrbar, so ist die Abnahme der freien Energie ein genaues Maß der dabei zu gewinnenden maximalen Arbeit. Bei irreversiblen isothermen Vorgängen wird der Betrag der gewonnenen Arbeit immer kleiner ausfallen, als der Abnahme der freien Energie entspricht, und um-

gekehrt, bei einem unter Energieaufwand vor sich gehenden Vorgange wird die Zunahme der freien Energie immer kleiner, als der aufgewandten Arbeit entspricht. Erreicht die freie Energie irgend eines chemischen Systems ihr Minimum, so befindet sich das betreffende System im Gleichgewicht.

Bezeichnen wir die Änderung der freien Energie mit E , die Änderung der Gesamtenergie mit Q und die absolute Temperatur mit T , so gilt die Gleichung:¹

$$E = Q + T \frac{dE}{dT} \quad (1a)$$

Das zweite Glied der rechten Seite der Gleichung (1a), das aus dem Produkt des Temperaturkoeffizienten der freien Energie $\frac{dE}{dT}$ in die absolute Temperatur T besteht, stellt den Betrag der in Arbeit nicht umwandelbaren Wärme dar. Diesen Wärmebetrag muß das betreffende chemische System nach außen abgeben bzw. von außen absorbieren, damit der Vorgang isotherm vor sich geht. Deshalb nennt v. HELMHOLTZ die Grösse $T \frac{dE}{dT}$ die Änderung der „gebundenen Energie“ des Systems.

Durch die Gleichung (1a) sind die Bedingungen gegeben, unter denen die Wärmetönung einer chemischen Reaktion als ein genaues Maß der chemischen Affinität angesehen werden kann. Es wird nämlich $Q = E$ sein, wenn entweder $\frac{dE}{dT} = 0$, oder wenn $T = 0$ ist. Mit anderen Worten, die Wärmetönung wird mit der Änderung der freien Energie identisch sein, 1. wenn die freie Energie von der Temperatur unabhängig ist, 2. aber beim absoluten Nullpunkt der Temperatur. Wenn $\frac{dE}{dT} < 0$, also negativ ist, was in den überaus meisten Fällen den Thatsachen entspricht, so ist die Änderung der freien Energie kleiner, als die Wärmetönung. In ziemlich seltenen Fällen ist die Änderung der freien Energie grösser, als die Wärmetönung. Dies findet statt, wenn $\frac{dE}{dT} > 0$, also positiv ist. In diesem Falle wird das betreffende System die Wärme der Umgebung entziehen und dieselbe in Arbeit umwandeln. Im ersten Falle wird hingegen Wärme an die Umgebung abgegeben.

Die Ermittlung der Änderungen der freien Energie bildet eine der wichtigsten Aufgaben der Chemie. Zwischen den verschiedenen

¹ v. HELMHOLTZ, *Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. zu Berlin* 1882, 22.

Methoden, die hier in Frage kommen können, gestaltet sich experimentell am einfachsten diejenige, die in der Ermittlung der elektromotorischen Kraft einer galvanischen Kette besteht.

Läßt man ein galvanisches Element sich bei konstant gehaltener Temperatur bethätigen und ist die elektromotorische Kraft desselben ε Volt, so liefert es beim Durchgang der Elektrizitätsmenge 1 Coulomb ε Volt-Coulomb an elektrischer Energie. Setzt sich dabei im Element 1 Grammolekül der aktiven Stoffe um, so ist nach dem FARADAY'schen Gesetz die gelieferte elektrische Energie $n.F.\varepsilon$ Volt-Coulomb, wenn n die Wertigkeit der reagierenden Stoffe und $F=96540$ Coulomb, die mit jedem Grammäquivalent des Stoffes sich bewegende Elektrizitätsmenge bedeuten. Die vom Element gelieferte elektrische Energie steht uns frei zur Verfügung. Somit stellt sie ein Äquivalent der maximalen Arbeit dar, die das betreffende elektromotorisch wirksame System zu leisten vermag, und entspricht demnach der Änderung der freien Energie dieses Systems.

Ersetzen wir daher in der Gleichung (Ia) E durch $n.F.\varepsilon$, so kommen wir zu der Formel

$$n.F.\varepsilon = Q + \left(T \frac{d\varepsilon}{dT} \right) n.F, \quad (\text{Ib})$$

die einen präzisen Ausdruck für die Beziehung zwischen der chemischen Wärme und elektrischen Energie bildet. Um alle in dieser Gleichung vorkommenden Größen in kalorischem Maße auszudrücken, müssen wir

$$nF = \frac{n.96540.10^7}{419.10^5} = n.23041$$

einsetzen, da 1 Volt-Coulomb in absolutem Maße ausgedrückt gleich 10^7 ist und 1 Zimmertemperaturkalorie ¹ gleich 419.10^5 ist.

Auf diese Weise kommen wir zu der Gleichung

$$n.23041.\varepsilon = Q + \left(T \frac{d\varepsilon}{dT} \right) n.23041,$$

die in zweifacher Form verwendet werden kann:

$$Q = n.23041 \left(\varepsilon - T \frac{d\varepsilon}{dT} \right) \quad (\text{I})$$

und

$$\varepsilon = \frac{Q}{n.23041} + T \frac{d\varepsilon}{dT} \quad (\text{II})$$

Die Gleichung (I) gestattet uns, die Wärmetönung der in einer galvanischen Kette vor sich gehenden Reaktion zu bestimmen, wenn

¹ Siehe PLANCK's „Thermodynamik“, S. 38.

wir die elektromotorische Kraft dieser Kette und ihren Temperaturkoeffizienten ermittelt haben. Mit Hilfe der Gleichung (II) können wir umgekehrt die elektromotorische Kraft voraus berechnen, wenn uns ihr Temperaturkoeffizient und die Wärmetönung der betreffenden chemischen Reaktion bekannt sind. Dieses gilt auch selbstverständlich für eine Polarisationszelle, vorausgesetzt nur, daß der chemische Vorgang in derselben umkehrbar ist.

3. Geschichtliches.

Den Arbeiten¹ von v. HELMHOLTZ selbst folgen die Arbeiten von S. CZAPSKI,² GÖCKEL³ und H. JAHN.⁴ Insbesondere ist die Übereinstimmung zwischen der HELMHOLTZ'schen Theorie und den That-sachen bei JAHN gut ausgefallen. Die Differenzen zwischen der aus dem Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft berechneten gebundenen Wärme $\left(n \cdot 23041 \cdot T \frac{ds}{dT}\right)$ und der calorimetrisch gemessenen $(s-Q)$ betragen von 2—4 ‰. Nur in seltenen Fällen sind sie ca. 10 ‰. Die Werte $(s-Q)$ sind aber immer kleiner (wenn der Temperaturkoeffizient negativ ist) als die Werte $\left(n \cdot 23041 \cdot T \frac{ds}{dT}\right)$. Somit würden die nach der Gleichung (I) berechneten Wärmetönungen immer größer ausfallen, als die calorimetrisch gemessenen. Hierher gehört auch die ausgezeichnete Arbeit von S. BUGARSZKY: „Über die Änderung der freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbindungen“,⁵ die im Laboratorium von Prof. NERNST ausgeführt wurde. Die Übereinstimmung zwischen den nach v. HELMHOLTZ's Formel berechneten Wärmetönungen und den calorimetrisch gemessenen ist bis auf 2—3 ‰ genau. In manchen Fällen erreicht aber der Unterschied 10—12 ‰. Endlich sei noch die ebenfalls im Laboratorium von Prof. NERNST ausgeführte Arbeit von DOLEZALEK⁶ erwähnt, die sich mit der Anwendung der v. HELMHOLTZ'schen Prinzipien auf den Bleiakкумулятор beschäftigt.

Die hier erwähnten Untersuchungen beschäftigen sich mit der Prüfung der Theorie in Bezug auf galvanische Ketten wässriger

¹ *Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. zu Berlin* 1882.

² *Ann. Phys. Chem.* (1884) 21, 209.

³ *Wied. Ann.* (1885) 24, 618.

⁴ *Ann. Phys. Chem.* (1886) 28, 21; *Wied. Ann.* (1886) 28, 491; *Ebenda* selbst 28, 498.

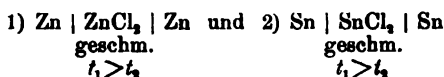
⁵ *Z. anorg. Chem.* 14, 145.

⁶ *Zeitschr. Elektrochem.* 1897/1898, Heft 15.

Lösungen. Galvanische Kombinationen mit geschmolzenen Elektrolyten sind hingegen sehr wenig untersucht. Interessant sind vom theoretischen Standpunkte die Untersuchungen von POINCARÉ¹ über die Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten und über die thermoelektrischen Kräfte bei Berührung eines Metalls mit einem geschmolzenen Salz. POINCARÉ versuchte die sogenannte PELTIER'sche Wärme zu bestimmen, indem er zwei Elektroden aus demselben Metall (dünne Drähte) in irgend ein geschmolzenes Salz dieses Metalls tauchte. Haben die beiden Elektroden verschiedene Temperatur, so entsteht ein Thermostrom. Bestimmt man den Temperaturkoeffizienten einer solchen Thermokette, so kann man nach der bekannten THOMSON'schen Formel

$$P = - \frac{T}{J} \frac{ds}{dT}$$

die PELTIER'sche Wärme P berechnen (J ist das mechanische Wärmeäquivalent). Nun identifiziert aber POINCARÉ diese PELTIER'sche Wärme mit der gebundenen v. HELMHOLTZ'schen Wärme, indem er jene gleich dem Unterschiede zwischen der chemischen und der Volta'schen Wärme setzt. Er meint, daß nur in solchen Fällen die elektromotorische Kraft konstant sein wird, wo bei der Betätigung der Kette keine Änderung der spezifischen Wärme des betreffenden chemischen Systems eintreten wird. Wo hingegen beim Durchgang des Stromes die spezifische Wärme des Systems sich ändern wird, da wird der PELTIER-Effekt auftreten und zwischen der elektrischen Energie und Wärmetönung wird keine Äquivalenz bestehen. Diese Annahme beweist POINCARÉ folgendermaßen: Er beobachtete, daß die Thermoketten



aufserordentlich kleine und fast gleiche elektromotorische Kräfte besitzen (für die erste Kette ist $s = 0.00013 (t_1 - t_2)$ Volt, für die zweite $s = 0.000028 (t_1 - t_2)$ Volt; in beiden Ketten ist die Elektrode von höherer Temperatur negativ). POINCARÉ schließt daraus, daß die Kette, konstruiert aus diesen Metallen und ihren Salzen, eine konstante elektromotorische Kraft besitzen muß. Die elektromotorische Kraft der Kette $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{SnCl}_2 \mid \text{Sn}$ wurde zu 0.355 Volt gefunden, wenn die beiden Salze flüssig waren, und zu 0,370 Volt,

¹ *Compt. rend.* (1890) 110, 339 und 950.

wenn die Salze erstarrt waren. Also ist zwischen 250—350° die elektromotorische Kraft dieser Kette beinahe konstant; sie berechnet sich aus der Wärmetönung der entsprechenden Reaktion zu 0.363 Volt. In der That ändert sich die spezifische Wärme dieses Systems beim Stromdurchgang fast gar nicht. Endlich muß noch die Arbeit von LASH MILLER¹ erwähnt werden, welcher die Frage untersuchte, ob beim Übergang einer Metallelektrode aus dem festen in den flüssigen Zustand ein Sprung in dem Verlauf der elektromotorischen Kraft zu bemerken sei.

Das Glied $T \frac{de}{dT}$ in der v. HELMHOLTZ'schen Formel stellt, wie erwähnt, diejenige Wärmemenge dar, die dem Element zugeführt bzw. demselben entnommen werden muß, damit der Vorgang isotherm verläuft. Bezeichnen wir diese mit q , so ist $T \frac{de}{dT} = \frac{q}{nF}$ und $\frac{de}{dT} = \frac{1}{T} \frac{q}{nF}$. Nun ändert sich q sprunghaft bei dem Schmelzpunkt um den Betrag der molekularen Schmelzwärme des betreffenden Metalles. Also muß bei dem Schmelzpunkt der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft sich sprunghaft ändern, aber nicht die elektromotorische Kraft selbst. Für die feste Elektrode haben wir bei der Schmelztemperatur $\frac{de}{dT} = \frac{1}{T} \frac{q}{nF}$, für die flüssige $\frac{de'}{dT} = \frac{q \pm m}{T \cdot nF}$, wenn wir mit m die mol. Schmelzwärme des betreffenden Metalles bezeichnen. Somit ist die Änderung des Temperaturkoeffizienten $\frac{de}{dT} - \frac{de'}{dT} = \frac{\pm m}{T \cdot nF}$. LASH MILLER untersuchte nun verschiedene Kombinationen und fand, daß beim Übergang der Metallelektroden aus Blei, Zinn, Kadmium-Amalgam und Quecksilber aus dem flüssigen in den festen Zustand oder umgekehrt das Elektrometer keinen Sprung in dem Verlauf der elektromotorischen Kraft aufwies. Damit wurde ein thatsächlicher Beweis dafür geliefert, daß die elektromotorische Wirksamkeit der Metalle bei dem Schmelzpunkt im flüssigen und im festen Zustande dieselbe ist. Die Änderung des Temperaturkoeffizienten war auch sehr gering, so daß es nicht möglich war, dieselbe mit genügender Genauigkeit festzustellen, und daraus die molekularen Schmelzwärmen der betreffenden Metalle zu berechnen.

¹ Zeitschr. Phys. Chem. (1892) 10, 459.

II. Beobachtungsmethode.

1. Polarisationszelle.

Bei der Ausführung einigermaßen präziser Messungen der Polarisation bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze muß die Einwirkung der Schmelze auf die Gefäßswände möglichst ausgeschlossen werden, wenn man nicht Gefahr laufen will, ganz unbrauchbare Resultate zu bekommen. Am widerstandsfähigsten sind erfahrungsgemäß Gefäße aus Glas und Porzellan. Nur dürfen auch in diesen Gefäßen keine Alkali- und Erdalkalimetalle während der Elektrolyse entstehen. Da ich von vornherein nicht über 800° hinauszugehen beabsichtigte, so verwendete ich als Zersetzungsgefäße Röhren aus schwer schmelzbarem Glas.

Für die Gestalt der Zersetzungszelle waren folgende zwei Umstände maßgebend. Erstens sollte die Kohlekathode immer im Kontakt mit dem flüssigen Metall sein, welches sich am Boden des Zersetzungsrohres abschied. Zweitens sollte das Hinüberdiffundieren¹ der Anodengase aus dem Anoden- in den Kathodenraum möglichst verhindert werden, um den störenden Depolarisationswirkungen derselben auszuweichen. Deshalb wurden nach dem Vorschlage von Herrn Prof. LORENZ Röhren von beistehender Form (Fig. 1) verwendet.

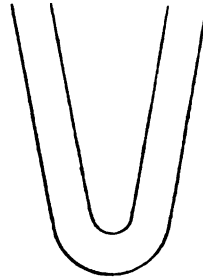


Fig. 1.

Jeder Schenkel dieser Zersetzungsröhre war 18—20 cm lang. Der Durchmesser war 1.5—2.0 cm. Je spitzer der Biegungswinkel ist, desto vorteilhafter erscheint das Rohr für die Polarisationsmessungen. Steckt man in ein solches eine Kohlelektrode bis zum Boden, so ist man immer sicher, daß dieselbe im Kontakt mit dem abgeschiedenen flüssigen Metall sich befindet. Bei dieser Gestalt der Polarisationszelle und bei dem Abstände zwischen der Gaselektrode und der Metallelektrode von einigen Centimetern (von 5—6 cm)

¹ In ähnlichen Fällen verwendet man gewöhnlich Diaphragmen. Aber alle bis jetzt bekannten Diaphragmen werden von den schmelzflüssigen Substanzen mehr oder weniger angegriffen und so nur Verunreinigungen verursacht, was auf die Messungen sehr störend wirkt.

ist das Hinüberdiffundieren des Anodengases zur Kathode, wenn nicht ganz ausgeschlossen, so jedenfalls stark verringert, insbesondere, da bei hohen Temperaturen das Entweichen der Gase in Form von Blasen sehr erleichtert ist.

2. Kohleelektroden.

Bei der Elektrolyse der geschmolzenen Verbindungen können nur Kohleelektroden Verwendung finden, wenn es sich um die Messung der dabei auftretenden Polarisierung handelt. Aber die Kohlen müssen dabei von möglichst gleichmäßiger Zusammensetzung sein, sonst bekommt man ganz unvergleichbare Messresultate. Bei den von mir ausgeführten Messungen kamen als Elektroden cylindrische Kohlenstäbe von 6—6.5 mm bzw. 4—4.5 mm Durchmesser von C. CONRADTY in Nürnberg zur Verwendung. Der spezifische Widerstand (Widerstand eines Kohlenfadens von 1.063 m Länge und 1 mm² Querschnitt) der dickeren und dünneren Kohlenstäbe wurde bei Zimmertemperatur zu ungefähr 63—65 Ohm gefunden. Es wurden verschiedene Stäbe in dieser Weise untersucht, die eine befriedigende Übereinstimmung zeigten: die Unterschiede des spezifischen Widerstandes betrugen nie mehr als 2—3 Ohm. Diese Unterschiede können aber auch vom schlechten Kontakt der Kohlen mit den Klemmen (hohle Messingcylinder, in denen die Kohlenstäbe mit Schrauben befestigt wurden) herrühren. Aus diesen Messungen konnte man wohl auf die annähernd gleichmäßige Zusammensetzung dieser Kohlenstäbe schließen. Das stundenlange Kochen kleiner Stücke in konz. Salpetersäure oder in Königswasser und das nachherige Verdampfen der Säure gab keinen Rückstand. Endlich wurden 1.02 g in Pulverform in einer kleinen viereckigen Platinschale auf der Gebläseflamme verbrannt. Der Rückstand betrug 0.005 g oder 0.5 %. Er bestand aus kleinen durchsichtigen Körnchen, die sich als Kieselsäure erwiesen. Aus diesen Vorversuchen wurde geschlossen, daß keine merkliche Verunreinigung der Schmelze durch die Kohleelektroden zu befürchten ist.

Die Kohleelektroden besitzen in hohem Maße die Eigenschaft, auch in der Glühhitze von Gasen durchdrungen zu werden und wirken ganz und gar platinieren Platinenelektroden analog. Die Kapazitäten der Kohleelektroden sind recht erhebliche.

3. Messung der Temperatur.

Die Temperatur wurde mittels eines Pyrometers nach LE CHATELIER gemessen, wie es nach den Angaben der Reichsanstalt von den Firmen KEISER & SCHMIDT in Berlin und W. C. HERÄUS in Hanau geliefert wird. Es besteht aus einem Platin- und einem Platin-Rhodium-(10%) Draht, die an einer Stelle zu einem Kügelchen verschmolzen sind, und gestattet Temperaturen bis zu 1600° zu messen. Um es vor der Einwirkung der geschmolzenen Substanzen und dadurch vor rascher Zerstörung zu bewahren, wurde es von einem an einem Ende zugeschmolzenen Rohre aus schwer schmelzbarem Glase umhüllt und so in die Schmelze hineingesteckt. Um nun auch die beiden Drähte von einander zu isolieren, wurde einer durch ein engeres, beiderseits offenes Rohr hindurchgesteckt (Figur 2). Die Drähte waren je 1 m lang, so daß keine Zuleitungsdrähte gebraucht wurden. Die Temperatur wurde direkt an dem für dieses Thermoelement nach dem Typus D'ARSONVAL

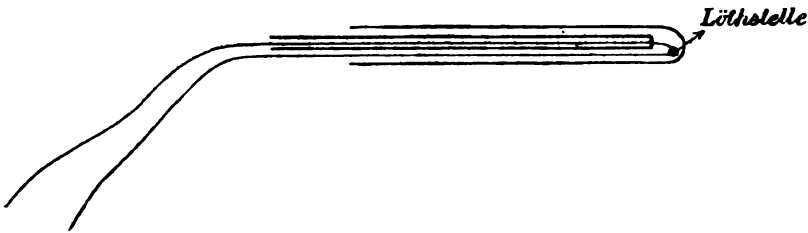


Fig. 2.

konstruierten und sehr empfindlichen Galvanometer abgelesen, das in Grade und Millivolt geteilt ist, so daß man jede Temperaturablesung in Grad en durch diejenige in Millivolt kontrollieren konnte. Die Gradskala war in Abteilungen von 10° zu 10° geteilt, aber einzelne Grade lassen sich ohne Schwierigkeit schätzen. Das Thermoelement wurde im Laufe der Untersuchung wiederholt kontrolliert. Dazu dienten folgende feste Punkte: 1. Siedepunkt des Wassers, 2. Siedepunkt des Schwefels ($448-450^{\circ}$), 3. Siedepunkt des reinsten käuflichen Cadmiums, den ich zu 780° (C.) bestimmte.

4. Heizvorrichtung und Schmelzöfen.

Die Heiz- und Schmelzvorrichtung wurde nach den Angaben von Hrn. Prof. LORENZ folgendermaßen eingerichtet. Als Heizapparat diente ein großer FLETCHER'scher Brenner mit dem dazu gehörigen Ofen. Die Dampflluftpumpe des hiesigen Institutes lieferte den zu dem Brenner benötigten Luftstrom. Die Regulierung des Luftstromes geschah mittels der am Brenner befindlichen Schraube, durch welche die Luftöffnung vergrößert oder verringert wird. Eine zweite Vorrichtung zur Regulierung des Luftstromes erwies sich jedoch als notwendig. Sie wurde dadurch hergestellt, daß zwischen dem bleiernen Zuleitungsrohr und dem Luftzuflußrohr des Brenners ein Ventil in der Gestalt eines U-Rohres eingeschaltet wurde. Der eine Zweig dieses Ventils wurde mittels eines Kautschukschlauches mit dem Zuleitungsrohr in Verbindung gesetzt, der mittlere Zweig mit dem Luftzuflußrohr des Brenners und endlich der dritte Zweig mit einem Kautschukschlauch versehen, durch den sich mittels eines Schraubenquetschhahnes der freie Ausfluß des Luftüberschusses herstellen liefs. Der Kunstgriff, bei pyrochemischen Operationen mit Überluft zu arbeiten, ist ein von Prof. R. LORENZ seit Jahren erprobter, und man kann mit Hilfe dieser sehr einfachen Anordnung eine sehr feine Regulierung der Flammen von Gebläsebrennern bewirken.

Als Heizöfen diente das cylindrische Chamottegefäß des Fletcher-Ofens. Der äußere Durchmesser betrug 22 cm, der innere 13 cm, Wandstärke 4.5 cm, Höhe 16 cm. Nahe am Boden besitzt dieser Ofen die kreisrunde Mündung von 4 cm Durchmesser, in welche die Flammenöffnung des Brenners hineinpafst. Diametral entgegengesetzt, aber am oberen Rande des Ofens, wurde eine Kerbe eingefeuert, die den Ausfluß der Verbrennungsprodukte gestattete. In den runden Chamotte-Deckel von 4.5 cm Dicke und 22 cm Durchmesser wurde eine Öffnung in der Gestalt eines Bisquits ausgebohrt. Durch diese konnten die beiden Schenkel des V-Rohres herausragen. Die näheren Dichtungen wurden mit Asbestpappe bewirkt.

Als Bad wurde ein Tiegel aus feuerfestem Thon benutzt, der mit feinem Sand gefüllt wurde. Nach verschiedenen Versuchen mit anderen Bädern wurde doch auf Sand wieder zurückgegriffen. Der Tiegel war 11 cm hoch; seine Wandstärke betrug 0.5 cm und der innere Durchmesser 8 cm. Der Tiegel, dessen Sandfüllung das Zersetzungsröhr bis zu einer Höhe von 10 cm von allen Seiten um-

hüllte, wurde möglichst symmetrisch auf den Boden des Chamotteofens gesetzt. Fig. 3 stellt den Vertikalschnitt des Ofens samt dem Tiegel und Zersetzungsrohr dar.

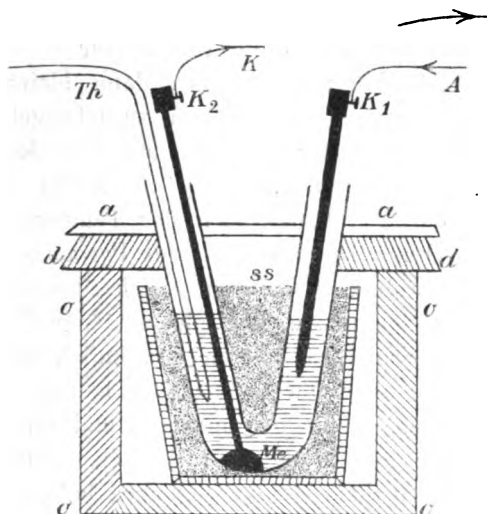


Fig. 3.

A Kohleanode. K Kohlekathode. Th Zuleitungsdrähte des Pyrometers.
 K_1 K_2 Klemmen. dd Chamottedeckel. aa Asbestpappe. oo Chamotteofen.
 ss Sand. Me Metallregulus.

Der Ofen befand sich in einem gewöhnlichen Abzugsschrank auf einem Thonschieferuntersatz.

Die Erwärmung muß möglichst langsam und allmählich eingeleitet werden, sonst platzt der Tiegel und das Zersetzungsrohr. Außerdem ist es vorteilhaft, wenn der Tiegel mit einem Brei aus Kaolin und Wasser ausgeschmiert und das Zersetzungsrohr sorgfältig mit einem Streifen dünnen Asbestpapiers umwickelt wird.

Es wird folgendermaßen verfahren. Die Erwärmung beginnt mit einer großen Gasflamme und mit verhältnismäßig schwachem Luftstrom. Dabei wird der Tiegel zwar nicht von allen Seiten, aber doch größtenteils von den Flammen umfaßt. Nun wird in bestimmten Zeitintervallen, anfänglich längeren, nachher kürzeren, der Luftstrom durch Vergrößerung der Luftzuflußöffnung des Brenners verstärkt. Auf diese Weise kann man in 20 bis 25 Minuten bis über 700° kommen. Hierbei ist es aber nicht möglich, eine gleichmäßige Durchwärmung der Sandmasse im Tiegel zu erzielen. Durch Hineinstecken des Pyrometers an verschiedene Stellen der Sandmasse

bemerkt man Temperaturunterschiede von manchmal 40—50°. Es wird nun das ganze System so lange erwärmt, bis das Pyrometer in der Schmelze je nach den Umständen die Temperatur 600°, 700° oder mehr zeigt. Dann werden die Flammen ausgelöscht. Einige Minuten lang geht von da ab die Temperatur in die Höhe, und zwar je nach Umständen um 20—50°, dann bleibt sie ein paar Minuten konstant, um endlich langsam zurückzugehen. Die Zeit zwischen dem Auslöschen der Flammen und dem Moment, wo die Temperatur zu sinken beginnt, betrug gewöhnlich 6—8 Minuten. In dieser Zwischenzeit vollzieht sich der Temperatúrausgleich in der Sandmasse. Durch Hineinstecken des Pyrometers an verschiedene Stellen der Sandmasse kann man sich überzeugen, daß die untere Hälfte der Sandmasse fast gleichmäßige Temperatur besitzt. Die oberen Schichten zeigten gewöhnlich eine etwas niedrigere Temperatur, aber der Unterschied betrug nicht mehr als 4—6°. Daß die Temperatur der mittleren und unteren Schichten der Sandmasse, die gerade den mit Schmelze erfüllten Teil des Zersetzungsrohres umgaben, sich ausgeglichen hatte, läßt sich auch daraus ersehen, daß das Pyrometer, einerlei, ob es nur um eine kleine Strecke oder bis zum Boden des Zersetzungsrohres eingesteckt wird, keinen Temperaturunterschied zeigt. Ebenso war kein Temperaturunterschied zwischen dem einen und dem anderen Schenkel des Zersetzungsrohres zu konstatieren. Daß die Temperaturverteilung in der Schmelze ganz gleichmäßig ist, läßt sich denn auch dadurch konstatieren, daß zwei Kohleelektroden in dieselbe getaucht und, mit dem Galvanometer verbunden, einen Ausschlag von 0.02 bis 0.04 Volt ergeben, solange der Brenner in der Thätigkeit ist. Es ist ein Thermostrom, welcher vielleicht durch Konvektionsströme in der Flüssigkeit unterstützt wird. Löscht man nun aber die Flammen aus, so geht der Ausschlag in einigen Minuten vollständig bis auf Null zurück. Die Polarisationen werden dann von diesem Moment an bei sinkender Temperatur beobachtet.

Die Abkühlung des Ofens geht verhältnismäßig langsam vor sich. War das ganze System bis auf 800° erwärmt, so braucht es $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden, um auf gewöhnliche Temperatur zu kommen. Im Durchschnitt sinkt also die Temperatur während je 1—2 Minuten um je 10°.

5. Schaltung und Gang der Messungen.

Die einfachste Methode der Polarisationsmessung besteht darin, den elektrischen Strom durch die elektrolytische Zelle einige Zeit lang durchgehen zu lassen, dann auszuschalten und in demselben Moment die Polarisationszelle mit dem Galvanometer zu verbinden. Aus dem Ausschlag kann man die elektromotorische Gegenkraft berechnen, falls das Galvanometer mit einer bekannten elektromotorischen Kraft geeicht ist. Dabei kann man sich entweder nach dem ersten oder nach dem konstanten Ausschlag des Galvanometers richten. Das letztere ist nur dann möglich, wenn die Kapazität der Polarisationszelle groß genug ist. Bei allen hier untersuchten Polarisationszellen war das der Fall. Das Galvanometer machte 3 bis 5 Schwingungen und blieb an einer Stelle meistens einige Sekunden, manchmal aber eine ganze Minute stehen. Dann ging es langsam zur Ruhelage. Insbesondere besitzen die hier untersuchten Polarisationszellen verhältnismäßig bedeutende Kapazität bei relativ niederen (unter 500°) Temperaturen. Bei diesen Temperaturen war es sogar manchmal möglich, den Ausschlag zu kommutieren.

Als Hauptmessinstrument wurde das empfindliche D'Arsonvalgalvanometer von M. Th. EDELMANN in München benutzt. Der Abstand der Skala von dem Spiegel des Galvanometers war circa 1.8 m. Unter diesen Umständen war die Empfindlichkeit 1 mm = $2 \cdot 10^9$ Amp. Stromstärke. Um den Widerstand der Polarisationszellen vernachlässigen zu können, wurde durch einen großen Graphitwiderstand entladen, welcher ca. 2.08 Megohm betrug und mit dem Galvanometer in Serie eingeschaltet wurde. Von Zeit zu Zeit wurde die Vergleichung dieses Graphitwiderstandes mit einem Drahtwiderstande von 100000 Ohm unternommen. Er erwies sich fast als konstant. Die Eichung des Galvanometers geschah mittels eines Clarkelements, welches von Zeit zu Zeit mit einem Normalclark aus der Reichsanstalt verglichen wurde. Mein Gebrauchsclark, ein für Laboratoriumszwecke selbst hergestelltes Element, besaß im Winter die elektromotorische Kraft 1.4371 Volt, im Sommer 1.4340 Volt. Der Ausschlag von 1 mm an der Skala des Galvanometers entsprach im Durchschnitt 0.0044 Volt. Da aber Zehntel Millimeter der Skalenteilung noch abgeschätzt werden konnten, so waren 0.00044 Volt noch direkt beobachtbare Größen. Diese Angaben gelten für einen konstanten Ausschlag. Das Galvanometer wurde mindestens

3—4 mal während der Ausführung jeder Polarisationsmessungsreihe geacht.

Fig. 4 zeigt die Schaltung.

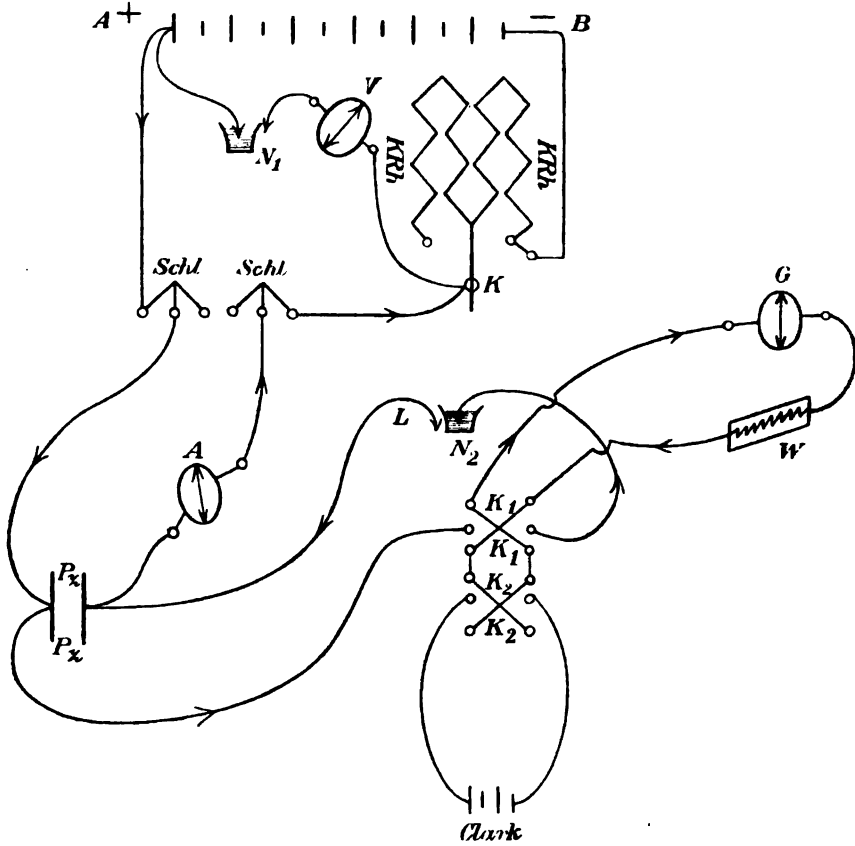


Fig. 4.

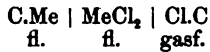
Dieselbe bestand aus drei Stromkreisen. Der Hauptstromkreis enthielt in Serie geschaltet die Akkumulatorenbatterie AB , aus 12 hinter einander geschalteten Akkumulatoren einen Kurbelrheostaten KRh , welcher die Änderung der Klemmenspannung und der Stromstärke der Batterie gestattete, dann zwei Stromschlüssel $Schl$ — $Schl$, mittels denen die beiden Pole der Batterie auf einmal ein- bzw. ausgeschaltet werden konnten, das Ampèremeter A , das die Intensität des elektrolysierenden Stromes zeigte, und endlich die Polarisationszelle Px . Das im Nebenschluß befindliche Voltmeter V

zeigte die Klemmenspannung. Der zweite Stromkreis enthielt die Polarisationszelle Pz , den Kommutator $K_1 K_1$, den Graphitwiderstand W und das d'Arsonvalgalvanometer G . Der dritte Stromkreis bestand endlich aus dem Gebrauchsc Clark, den beiden Kommutatoren $K_2 K_2$ und $K_1 K_1$, dem Graphitwiderstand W und dem Galvanometer G . Der eine Kommutator ($K_1 K_1$) diente dazu, um den Polarisationsstrom gelegentlich zu kommutieren, der andere ($K_2 K_2$) gestattete, den dem Clarkelement entnommenen Strom zu kommutieren.

Die Untersuchung gestaltete sich folgendermaßen. Eine qualitative Kenntnis der Vorgänge bei der Elektrolyse einiger der untersuchten Verbindungen wurde dadurch gewonnen, daß diese nicht im Sandbade, sondern einfach an der Luft in einem nicht so stark gebogenen Zersetzungsrohr elektrolysiert wurden, wobei für Heizung und Schmelzung zwei Teklubrenner dienten. Dabei wurde der Gang der Klemmenspannung, der Stromintensität und alles übrige, im Zersetzungsrohre vor sich ging, beobachtet. War die Elektrolyse für eine Substanz auf diese Weise qualitativ untersucht, so folgte der Hauptversuch. Die Substanz kam in das stark gebogene Zersetzungsrohr (Fig. 1) und sammt diesem in das Sandbad. Nun wurde diese Substanz, je nach den Umständen, 1—1½ Stunde und mehr elektrolysiert, um genügende Mengen (10—20 g) des flüssigen Metalls niederzuschlagen. War das geschehen, so folgten die Messungen der Polarisation bei sinkender Temperatur und in Intervallen von 20 bzw. 40°. Diese Messungen wurden gewöhnlich bis zum Schmelzpunkt des betr. Salzes oder, wenn das feste Salz den Strom leitete und die Elektroden sich noch polarisierten, bis etwa 100° unter den Schmelzpunkt verfolgt. Um die Zelle zu polarisieren, wurde der Hauptstrom gewöhnlich auf 1 Minute bzw. 30 Sekunden geschlossen, um die die Kohleanode umgebenden Schichten der Schmelze möglichst mit dem abgeschiedenen Halogen zu sättigen. Dann wurde mit der einen Hand mit Hilfe der beiden Stromschlüssel der Hauptstrom ausgeschaltet und in demselben Moment mit der anderen Hand das Ende des Drahtes L in das Quecksilbernäpfchen N_2 hineingesteckt, und so die Polarisationszelle mit dem Galvanometer verbunden. Nach einigen (3—5) Schwingungen verweilte das Galvanometer einige Sekunden auf einem bestimmten Teilstrich der Skala, welcher als konstanter Ausschlag angenommen wurde. Aus dem Vergleich dieses Ausschlages mit demjenigen des Gebrauchsc Clarks wurde die elektromotorische Kraft der Polarisation berechnet. Die Temperatur

wurde jedesmal vor und nach der Polarisationsablesung notiert, und da die Polarisationsablesung höchstens 15 Sekunden in Anspruch nahm, so betrug der Unterschied zwischen zwei abgelesenen Temperaturen höchstens 2—3°. Aus diesen beiden Temperaturen wurde gewöhnlich das Mittel genommen.

Um die so gewonnenen Werte der Polarisation auf andere Weise zu kontrollieren, wurden auch die elektromotorischen Kräfte von Ketten, die nach dem Typus



zusammengesetzt waren, bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Sie wurden einfach dadurch hergestellt, daß als Gaselektrode direkt der anodische Kohlenstab diente. Zu diesem Zweck wurden Dochkohlen ohne Dochtmasse gewählt, die ebenfalls von C. CONRADTY in Nürnberg bezogen waren. Durch diese wurde aus konz. (rauchender) Salzsäure elektrolytisch entwickeltes Chlor in die Schmelze geleitet. Es genügte eine mit Wasser gefüllte Waschflasche, um die mitgeschleppten Säuredämpfe aufzuhalten, dann zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen und endlich ein Koksturm mit Schwefelsäure zur vollständigen Trocknung. Das trockene Gas gelangte dann aus dem Koksturm durch einen Kautschukschlauch direkt in die Dochkohle und daraus, diese umspülend, in die Schmelze. Um einen konstanten Ausschlag am Galvanometer zu bekommen, war es wichtig, den Chlorstrom von passender Stärke zu wählen, was durch sorgfältige Regelung der Stromstärke zur Entwicklung desselben am feinsten zu erreichen war.

Man erhält so ganz konstante Ketten, die, mit dem Galvanometer verbunden, einen stationären Ausschlag geben, den man natürlich dann auch kommutieren kann. Vorsicht ist hier nur in Bezug auf den Sauerstoffgehalt des Chlors geboten.

III. Chlorzink.

1. Einiges über die Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks.

Durch Erhitzen ist es nicht möglich, das Chlorzink vom Wasser zu befreien. Daß es noch im geschmolzenen Zustande und weit über dem Schmelzpunkt das Wasser mit ungewöhnlicher Zähigkeit

festhält und von diesem nur durch Elektrolyse befreit werden kann, Prof. LORENZ¹ gezeigt.

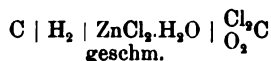
Taucht man die vorher durchgeglühten Kohleelektroden in das geschmolzene Chlorzink und schließt den Strom, so sieht man schwarze Wolken von der negativen Kohle sich ablösen und sich bis in den positiven Schenkel des V-Rohres zerstreuen. Nach einigen Minuten der Elektrolyse wird der anfangs klare und durchsichtige Elektrolyt ganz trübe und dunkel. Dabei entweicht an der negativen Elektrode Wasserstoff, an der positiven Chlor, welches wahrscheinlich sauerstoffhaltig ist. Erst nach einiger Zeit, wenn die Hauptmenge des Wassers durch den Strom zersetzt ist, beginnt die Zinkabscheidung. Kleine Kügelchen des geschmolzenen Metalls gleiten längs des eingetauchten Endes der negativen Kohle hinunter und sammeln sich am Boden des Zersetzungsrohres. Um die Metallabscheidung möglichst zu befördern, muß man dafür Sorge tragen, daß die negative Kohle immer in Berührung mit dem abgeschiedenen Metallregulus sich befindet. In dem Maße, wie die Zinkabscheidung zunimmt, läßt die Wasserstoffentwicklung immer mehr und mehr nach. In derselben Zeit beobachtet man ein stetes Ansteigen der Stromintensität und einen entsprechenden Abfall der Klemmenspannung. Misst man die Polarisierung, so beobachtet man ein stetiges Ansteigen der Werte derselben. Die ganze Erscheinung scheint also auf eine beträchtliche Verminderung des Widerstandes im Bade zu deuten. Hört die Wasserstoffentwicklung auf, so bleiben Stromintensität und Klemmenspannung beinahe unverändert. In demselben Momente ist auch das Polarisationsmaximum erreicht. Zur Illustration möge folgendes Beispiel dienen. Das reinste käufliche Chlorzink (*Zincum chloratum fustum purissimum* in Stangen, bezogen von der Firma BENDER & HOBEIN in Zürich) wurde in einem  Rohre der Elektrolyse unterworfen. Die Menge des Chlorzinks war ca. 140 g. Der Abstand zwischen den Elektroden war ca. 2.5 cm. Die nachstehende Tabelle zeigt den Gang der Stromintensität, der Klemmenspannung und der von Zeit zu Zeit gemessenen Polarisierung. Die Elektrolyse dauerte im ganzen 3 Stunden und 17 Minuten. Während der ersten 2 Stunden der Elektrolyse schwankte die Temperatur zwischen 630—660°, während der letzten Stunden zwischen 590—620°. Unter α sind die Zeiten,

¹ l. c.

in Minuten von Anfang der Elektrolyse angezählt, unter J Stromintensitäten, unter ΔP Klemmenspannungen und unter p Polarisationswerte angegeben.

x	J	ΔP	p
Strom geschlossen	2.4 Amp.	22.5 Volt	—
7 Min.	3.0 "	21.9 "	0.830 Volt
22 "	3.0 "	21.9 "	—
46 "	3.0 "	21.8 "	0.874 "
63 "	3.5 "	21.2 "	—
75 "	4.0 "	20.8 "	—
128 "	4.3 "	20.5 "	1.186 "
146 "	4.3 "	20.5 "	1.382 "
185 "	4.5 "	20.4 "	1.415 "
197 "	4.5 "	20.3 "	1.415 "

Nach 7 Minuten der Elektrolyse sieht man noch keine Zinkabscheidung. Die Polarisation 0.830 Volt entspricht wahrscheinlich der elektromotorischen Kraft der Gaskette:



zwischen 630—660°. Es ist interessant, daß die elektromotorische Kraft dieser Kette beinahe identisch mit der der Konzentrationskette¹ $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{Säure} \mid \text{Alkali} \mid \text{H}_2 \mid \text{Pt}$ ist, welche bei 18°C. gleich 0.81 Volt ist. Erst nach 20 Minuten der Elektrolyse beginnt die Zinkabscheidung. Nach 46 Minuten geht dieselbe schon merklich vor sich, aber der Polarisationswert 0.874 Volt ist immer noch zu niedrig. Nach 75 Minuten hat die Wasserstoffentwicklung stark nachgelassen und wird immer mehr und mehr durch die Zinkabscheidung ersetzt. Von hier an beginnt der anfangs schwarze Elektrolyt sich mehr und mehr zu klären. Die schwarze Substanz, wahrscheinlich Kohlenstaub, setzt sich allmählich am Boden ab. Bemerkenswert ist es, daß, solange der Wasserstoff entweicht, der Elektrolyt getrübt bleibt. Nach 128 Minuten der Elektrolyse hat die Stromintensität den Wert 4.3 Amp., die Klemmenspannung den Wert 20.5 Volt, und man sieht nur Spuren von Wasserstoff entweichen. Der Elektrolyt ist wiederum ganz klar geworden, wie derselbe vor Beginn

¹ Siehe LE BLANC, „Lehrbuch der Elektrochemie“, S. 144.

der Elektrolyse war. Die Polarisation hat schon den Wert 1.186 Volt erreicht, welcher Wert wahrscheinlich durch die Beimengung des Wasserstoffes zum Zink etwas heruntergedrückt erscheint. Von hier an steigen die Polarisationswerte sehr rapide bis zu 1.415 Volt.

Die letzte GröÙe stellt das Maximum der Polarisation zwischen 590—620° dar. Während der letzten Stunde der Elektrolyse bleiben Stromintensität, Klemmenspannung und Polarisation beinahe unverändert. Ist man so weit gekommen, so hat man mit ganz wasserfreiem Chlorzink zu thun. Es sei hier ausdrücklich hervorgehoben, daß nur derartig vorbereitetes Chlorzink sich für exakte Messungen irgend welcher Art eignet. Man kann so von Wasser befreites Chlorzink für die Messungen in ein anderes Rohr übergießen,¹ um von der Kohle, die am Boden des Versuchsrohres sitzt, frei zu werden. Das umgegossene Chlorzink sieht erstarrt prachtvoll weiß aus. Elektrolysiert man es jetzt wieder, so schlägt sich metallisches Zink im Momente der Stromschließung nieder, und das während des Umgießens angezogene Wasser wird sehr rasch zersetzt. Das reine flüssige Zinkmetall hat eine prachtvoll glänzende Oberfläche und sieht dem Quecksilber sehr ähnlich.

Zum Schluß dieses Abschnittes sei noch eine Bemerkung über die elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen Chlorzinks gestattet. Sie wurde zuerst von F. BRAUN,² dann von M. G. FOUSSEREAU³ und endlich von GRAETZ⁴ gemessen. Die Resultate dieser Messungen stimmen nicht gut überein. Es seien die Werte der Leitfähigkeit angeführt, die von diesen Beobachtern beim Schmelzpunkt (bei 260 bis 262°) des Chlorzinks gefunden wurden. Diese Werte, ausgedrückt in reziproken Ohm, sind auf den Würfel von 1 cm Seitenlänge umgerechnet.

0.00913 (BRAUN).

0.23480 (FOUSSEREAU).

0.01063 (GRAETZ).

Die Übereinstimmung bei höheren Temperaturen ist etwas besser, aber nicht befriedigend. Alle drei Autoren haben ihre Salze

¹ R. LORENZ, *Z. anorg. Chem.* 10, 86.

² *Ann. Phys. Chem.* (1875) 164, 161.

³ *Ann. Chim. Phys.* (1885) [6] 5, 354.

⁴ *Wied. Ann.* (1890) 40, 18.

durch Erhitzen und Umschmelzen getrocknet. Aus dem oben Dargelegten folgt aber die Unmöglichkeit, das Chlorzink durch Erhitzen zu entwässern. Eine grobe Schätzung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit des geschmolzenen Chlorzinkes von dem Grade der Entwässerung ist aus der oben angeführten Tabelle möglich. Man kann nämlich den Gesamtwiderstand des Hauptstromkreiss ein Ohm nach der Formel $W = \frac{\Delta P - p}{J}$ berechnen.

Dauer der Elektrolyse	W (Ohm)
46 Min.	7.042
128 „	4.491
146 „	4.446
185 „	4.219

Da die Änderung des Gesamtwiderstandes W hauptsächlich nur durch die Änderung des Widerstandes des geschmolzenen Chlorzinks bedingt ist, so sieht man, daß der letztere um ca. 40 % abgenommen hat, während die elektrolytische Entwässerung 2 Stunden und 19 Minuten dauerte.

Interessant ist es, daß wasserhaltiges Chlorzink ein weniger guter Leiter zu sein scheint, als entwässertes Chlorzink.

2. Die Zahlenwerte der Änderungen der freien Energie des geschmolzenen Chlorzinks.

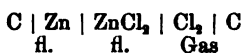
Um die Änderungen der freien Energie des geschmolzenen Chlorzinks zu bestimmen, wurden folgende drei Versuchsreihen ausgeführt.

Für die erste Versuchsreihe wurden circa 165 g Chlorzink¹ genommen und erst durch Elektrolyse entwässert. Nachdem die Entwässerung erreicht war, wurde das Chlorzink in das für die

¹ Für die hier in Betracht kommenden Polarisationsmessungen wurden immer die reinsten Handelspräparate benutzt, von der Firma Dr. BENDER & HOBEIN in Zürich. Die benutzten Präparate wurden jedesmal qualitativ-analytisch auf ihre Reinheit untersucht. Meistens wurden die Präparate rein genug gefunden, um sie ohne weiteres für die Messungen verwenden zu können. Nur in einigen Fällen war es nötig, durch Umkrystallisieren bezw. durch Auswaschen eine weitere Reinigung vorzunehmen.

Polarisationsmessungen bestimmte Rohr (Fig. 1) umgegossen, indem das Umgießen so ausgeführt wurde, daß der flüssige Zinkregulus samt dem Kohlenschmutz im alten Rohr zurückblieb. Das so umgegossene Chlorzink kam in den Schmelzofen (Fig. 4) und wurde der weiteren Elektrolyse unterworfen, um eine genügend große Menge des metallischen Zinks niederzuschlagen und so eine Metallelektrode herzustellen. Jetzt wurde die Polarisation in Temperaturintervallen von 20° bzw. 30° in der bereits oben beschriebenen Weise gemessen. Vor jeder Galvanometerablesung wurde der Strom 1 Minute lang geschlossen, um die Zelle zu polarisieren. Die Stromstärke war dabei 3.5—4.0 Amp. Einige von den hierbei gewonnenen Zahlen sind weiter unten angeführt.

Die zweite Versuchsreihe wurde folgendermaßen ausgeführt. Es wurde eine frische Portion (ca. 80 g) des Chlorzinks elektrolytisch entwässert. Nachdem dieses Chlorzink in das Zersetzungsrohr umgegossen und darauf in den Schmelzofen eingesetzt war, wurde es noch 5 Minuten lang elektrolysiert, um das während des Umgießens aufgenommene Wasser zu entfernen. Dann wurde mittels einer Dochkohle in einen Schenkel des Zersetzungsrohres elektrolytisch aus konzentrierter Salzsäure (siehe oben) gewonnenes Chlor eingeleitet. Als Metallelektrode diente der bei der Entwässerung gewonnene Zinkregulus, welcher in den zweiten Schenkel des Zersetzungsrohres vorsichtig hineingesenkt wurde. Die elektromotorische Kraft der Kette



wurde in Temperaturintervallen 30° bzw. 40° gemessen. Einige von den dabei gewonnenen Zahlen folgen weiter.

Bei der Ausführung der dritten und letzten Versuchsreihe wurde die Entwässerung des Chlorzinks in dem für die Polarisationsmessungen bestimmten Rohre, das im Schmelzofen sich befand, ausgeführt. Die Chlorzinkmenge war dabei ca. 70 g. Nachdem die Entwässerung erreicht wurde, folgte die Messung der Polarisation, ohne das entwässerte Chlorzink umzugießen. Um die Zelle zu polarisieren, wurde der Strom vor jeder Galvanometerablesung auf 30 Sekunden geschlossen. Die Stromstärke war dabei 2.5 Amp.

Der Grund dieser verschiedenen Manipulationen war erstens, die Versuche von der Qualität des mehr oder minder lang elek-

trolysierten Chlorzinks unabhängig zu machen und ferner zu bestimmen, daß Polarisation und Kette identische Werte ergeben.

Um zu zeigen, wie die einzelnen Messungsreihen mit einander stimmen, entnehme ich jeder derselben einige Zahlenwerte und stelle sie tabellarisch neben einander.

1. Versuchsreihe			2. Versuchsreihe		3. Versuchsreihe	
t	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
408°	1.5719	0.000745	1.5667	0.000740	1.5909	0.000832
488°	1.5123	0.000657	1.5075	0.000617	1.5243	0.000617
548°	1.4729	0.000788	1.4705	0.000767	1.4873	0.000987
638°	1.4020	0.002218	1.4015	0.001723	1.3985	0.001978
718°	1.2246		1.2636		1.2403	

In dieser Tabelle bedeutet t die Temperatur (in gewöhnlicher Zählung), ε die elektromotorische Kraft der Polarisation in Volt und $\frac{d\varepsilon}{dt}$ den Temperaturkoeffizienten derselben.

Wie man sieht, stimmen die Zahlen befriedigend überein. Meistens sind die Abweichungen kleiner, als $1\frac{1}{3}$ —2%, nur bei ziemlich hohen Temperaturen erreichen sie 2—3%. Der Temperaturkoeffizient und dessen Änderung mit der Temperatur ist auch in allen drei Fällen beinahe identisch. Daß die Zahlen der dritten Messungsreihe etwas größer sind, als diejenigen der ersten und zweiten, läßt sich wahrscheinlich dadurch erklären, daß im letzten Falle die Zelle mit kleineren Stromintensitäten ($J=2.5$ Amp.) und kürzere Zeit (30 Sekunden) polarisiert wurde, als im ersten Falle. Das Hinüberdiffundieren des Chlors zur Kathode und die dadurch bedingte Depolarisation beeinflussen wahrscheinlich weniger die Messungen, wenn das Polarisieren der Zelle möglichst kurze Zeit dauert und mit kleinen Stromintensitäten geschieht. Im übrigen scheinen die Polarisationswerte bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks und den Halogenverbindungen des Bleis und des Silbers von der Stromintensität fast unabhängig zu sein.

Um sicher zu sein, daß durch die Elektrolyse das geschmolzene Chlorzink keine merkliche Veränderung in seiner Zusammensetzung

erleidet und das dabei abgeschiedene Metall keine merkliche Beimengungen von anderen Metallen enthält, wurden das Chlorzink, das für die Ausführung der ersten Messungsreihe diente, und das dabei gewonnene metallische Zink quantitativ analytisch untersucht.

Bei der Auflösung von 8.5 g dieses Chlorzinks in 100 ccm Wasser bildete sich ein flockiger weißer Niederschlag von $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Die Menge desselben war aber so gering, daß 2—3 Tropfen verdünnter Salpetersäure genügten, um ihn in Lösung zu bringen. Dabei blieb immer noch ein Rückstand, aus schwarzgrauem Pulver bestehend, der sich am Boden des Becherglases absetzte. Dieser Rückstand, dessen Menge sehr klein war, wurde abfiltriert und in einem Uhrgläschen mit ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure behandelt. Ein Teil desselben löste sich unter Gasentwicklung auf und erwies sich als metallisches Zink; der Rest blieb unverändert und erwies sich als Kohle. Daraus folgt, daß eine sehr kleine Menge von metallischem Zink entweder von der Schmelze direkt aufgelöst wird oder in Dampfform sich in derselben verteilt.

In dem Filtrat wurde das Mengenverhältnis des Zinks zum Chlor folgendermaßen bestimmt. Es wurden 15 ccm davon genommen, mit Cyankaliumlösung versetzt und der Elektrolyse unterworfen. Das dabei abgeschiedene Zink wurde gewogen. In einer anderen Portion, die ebenso 15 ccm betrug, wurde das Chlor als Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt. Aus zwei Versuchsreihen ergab sich im Mittel in je 15 ccm des Filtrates 0.6627 g Chlor und 0.6135 g Zink. Somit wurde das Mengenverhältnis des Chlors zum Zink gleich $\frac{0.6627}{0.6135} = 1.08$

gefunden. Theoretisch sollte es gleich $\frac{70.74}{64.88} = 1.09$ sein. Daraus folgt, daß, wenn auch das Chlorzink durch die Elektrolyse basisch wird, die Menge des entstandenen Zinkoxyds jedoch zu klein erscheint, um in merklicher Weise die Resultate der Polarisationsmessungen zu beeinflussen.

In dem während der Ausführung der ersten Versuchsreihe abgeschiedenen metallischen Zink konnten nur Spuren von Eisen nachgewiesen werden, dessen Gehalt auf colorimetrischem Wege zu 0.02 % bestimmt wurde.

Aus der Tabelle sieht man, daß die Polarisation einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt; sie fällt mit steigender Temperatur, zuerst langsam und dann von 638° an ziemlich rasch.

Bis zu 638° schwankt der Temperaturkoeffizient sehr wenig; zwischen 638 — 718° ist er der absoluten GröÙe nach mehr als doppelt so groß geworden. Ob aber die Werte der Polarisierung und des Temperaturkoeffizienten über 638° der Wirklichkeit entsprechen, kann nicht entschieden werden, da es möglich ist, daß bei diesen Temperaturen sich in der Schmelze verteilter Zinkdampf auf die Polarisationswerte herunterdrückend wirkt. Enorm große (der absoluten GröÙe nach) Temperaturkoeffizienten und außerordentlich kleine Polarisationswerte habe ich bei der Elektrolyse des geschmolzenen Cadmiumchlorids beobachtet. Daß es hier die bedeutende Dampfspannung des Cadmiums ist, die auf die Polarisationswerte stark herunterdrückend wirkt, liegt auf der Hand. In der schon zitierten Arbeit macht Prof. LORENZ darauf aufmerksam, daß bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorcadmiums das abgeschiedene Cadmium in Form von braunen Dämpfen sich massenhaft in der Schmelze verteilt. In Übereinstimmung mit Prof. LORENZ fand ich, daß beim Auflösen des Chlorcadmiums in Wasser, das im geschmolzenen Zustande der Elektrolyse unterworfen wurde, ein Rückstand bleibt, der aus schwarzgrauem Pulver besteht, welches sich sehr schwer in Salzsäure, aber sehr leicht und unter starkem Aufbrausen in Salpetersäure löst. Bei Behandlung der salpetersauren Lösung mit Schwefelwasserstoff entsteht ein gelber Niederschlag von CdS. Übrigens beobachtet man auch bei der Elektrolyse der geschmolzenen Silberhalogenverbindungen eine bedeutende Steigerung des Temperaturkoeffizienten der Polarisierung über 700° . Bei dieser Temperatur ist aber das Silber fest und die Steigerung des Temperaturkoeffizienten ist hier wahrscheinlich auf andere Ursachen zurückzuführen.

In der nächstfolgenden Tabelle I sind die Polarisationswerte, die man bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks bei verschiedenen Temperaturen beobachtet, zusammengestellt. Diese Werte stellen die Mittelwerte aus drei oben teilweise mitgeteilten Messungsreihen dar. Da die Temperaturpunkte der einzelnen Messungsreihen nicht immer dieselben waren, so sind einige Werte interpoliert, um den Mittelwert aus allen drei Reihen bei einer bestimmten Temperatur berechnen zu können. In so kleinen Temperaturintervallen wie 10° oder 20° war diese Interpolation wohl statthaft.

Tabelle I.

In dieser Tabelle bedeutet t die Temperatur, vom Schmelzpunkt des Eises an gerechnet, s die elektromotorische Kraft der Polarisation und $\frac{ds}{dt}$ den Temperaturkoeffizienten derselben in Volt.¹

t	s	E	$\frac{ds}{dt}$	G	Q	Q'	A
408°	1.5765	72.647	0.000740	23.222	95.869	95.902 - S	1.362
428°	1.5617	71.967	0.000820	25.843	97.810		
448°	1.5453	71.210	0.000780	26.580	97.790		
468°	1.5297	70.491	0.000750	25.610	96.101	97.59 - S	1.482
488°	1.5147	69.800	0.000730	25.600	95.400		
508°	1.5001	69.127	0.000680	24.473	93.800		
528°	1.4865	68.500	0.000548	20.227	88.727		
568°	1.4646	67.491	0.000745	28.873	96.364		
588°	1.4497	66.805	0.000810	32.138	98.943		
608°	1.4335	66.059	0.001095	44.455	110.514		
628°	1.4116*		0.001140				
648°	1.3888*		0.001275				
668°	1.3633*		0.001820				
688°	1.3269*	61.146	0.002800	124.000	185.146		
708°	1.2709*		0.003100				
728°	1.2089*						

Wie man aus der Tabelle sieht, sinkt die Polarisation mit steigender Temperatur, und zwar desto rascher, je näher man an den Siedepunkt² des Chlorzinks gelangt, welcher nach V. MEYER's genauer Bestimmung bei 730° liegt. Der Nullpunkt der Polarisation bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks liegt wahrscheinlich bedeutend höher, als der Siedepunkt dieser Substanz, da bei 728°, also nur ein paar Grade unter dem Siedepunkt, die Polarisation noch 1.2089 Volt beträgt. POINCARÉ³ hat die Polarisation bei der Elektrolyse einiger geschmolzener Alkalimetallsalze, wie NaNO_3 , KClO_3 etc., gemessen und gefunden, daß die Werte der

¹ Diese Bezeichnungsweise ist in allen unten folgenden Tabellen beibehalten.

² Siehe LANDOLT's „Tabellen“ (2. Aufl.) 1894.

³ *Compt. rend.* (1890) 110, 950.

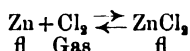
Polarisation sehr stark mit steigender Temperatur fallen und zu Null werden, wenn die betreffenden Salze bis zum Zersetzungspunkt erhitzt sind. Die von POINCARÉ gefundenen Polarisationswerte sind aber nicht einwandfrei, da er als Elektroden feine Silber- oder Golddrähte benutzte, welche bei hohen Temperaturen von solchen Substanzen, wie KClO_3 , gewiss angegriffen werden.

Wegen der oben besprochenen Verteilung der Zinkdämpfe in der Schmelze über 600° sind die in der Tabelle I mit Sternchen (*) versehenen Polarisationswerte nicht ganz sicher und wahrscheinlich kleiner, als der Wirklichkeit entspricht.¹

Unter 400° , also unter dem Schmelzpunkt² des Zinkes, der nach V. MEYER bei 419° liegt, wächst die Polarisation noch etwas, aber nur sehr langsam. Bei 370° beträgt sie 1.585 Volt und behält diesen Werth bis zu 290° . Unter 290° sinkt die elektrische Leitfähigkeit des Chlorzinks rapide, die Zelle polarisiert sich sehr schlecht und die Polarisation sinkt. Zwischen 250 — 260° , also beim Schmelzpunkt³ des Chlorzinks, giebt die Zelle, verbunden mit dem Galvanometer, schon keinen Ausschlag mehr. Außerdem wird in der Nähe des Schmelzpunktes das Chlorzink zähe, wodurch ein schlechter Kontakt zwischen den Kohleelektroden und der Schmelze bedingt wird. Diese Umstände verhinderten die weitere Verfolgung der Polarisation bei der Elektrolyse des Chlorzinks bis zum — und unter dem Schmelzpunkt desselben.

Nach einer anderen Methode hat Prof. LORENZ⁴ schon früher die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Chlorzinks bei ca. 500° bestimmt und dieselbe gleich 1.49—1.50 Volt gefunden. Aus den Messungen, die in der Tabelle I zusammengestellt sind, folgt, daß die Polarisation bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks bei 508° gleich 1.5001 Volt ist, was mit dem von Prof. LORENZ für die Zersetzungsspannung gefundenen Wert gut übereinstimmt.

Vom Standpunkte der HELMHOLTZ'schen Theorie betrachtet, stellen die in der zweiten Kolumne der Tabelle I verzeichneten Polarisationswerte die Änderungen der freien Energie der umkehrbaren chemischen Reaktion



¹ Auch in allen folgenden Tabellen dieser Arbeit sind alle mir nicht ganz sicher erscheinenden Werte mit einem Sternchen (*) bezeichnet.

² LANDOLT's „Tabellen“ (2. Aufl.) 1894.

³ Ebendasselbst.

⁴ Z. anorg. Chem. (1896), 276.

bei verschiedenen Temperaturen dar. Bezeichnen wir die Änderungen der freien Energie für 1 Grammmolekül Substanz mit E , so ist, wie schon in der Einleitung erörtert wurde, $E = n \cdot 23041 \cdot s$, ausgedrückt in Grammkalorien. NERNST¹ nennt die GröÙe E „die freie Bildungsenergie“ der betreffenden Substanz, indem er auf die Analogie zwischen dieser und der molekularen Bildungswärme hinweist.

Die freien Bildungsenergien des geschmolzenen Chlorzinks, ausgedrückt in Kalorien = 1000 Grammkalorien, sind in der dritten Kolumne der Tabelle I verzeichnet.

Bezeichnen wir die gebundene Energie mit G , bezogen auf 1 Grammmolekül und ausgedrückt in Grammkalorien, so ist $G = n \cdot 23041 \cdot T \frac{ds}{dT}$, wo T die absolute Temperatur bedeutet. Die Werthe der gebundenen Energie des geschmolzenen Chlorzinks bei verschiedenen Temperaturen sind unter G in der fünften Kolumne der Tabelle I verzeichnet. Diese Werte sind ebenso in Kalorien = 1000 Grammkalorien ausgedrückt.

Um die molekulare Bildungswärme des geschmolzenen Chlorzinks bei verschiedenen Temperaturen zu berechnen, bedienen wir uns der in der Einleitung erwähnten Gleichung (I):

$$Q = n \cdot 23041 \cdot s - n \cdot 23041 \cdot T \frac{ds}{dT}$$

oder nach der eben eingeführten Bezeichnungsweise

$$Q = E + G.$$

G kommt hier mit positivem Vorzeichen vor, weil der Temperaturkoeffizient $\frac{ds}{dT}$ negativ ist. Somit brauchen wir nur die Werte der freien Bildungsenergie und der gebundenen Energie zu addieren, um die Werthe der molekularen Bildungswärme Q bei den entsprechenden Temperaturen zu erhalten. Diese Werthe sind unter Q in der sechsten Kolumne der Tabelle I verzeichnet.

Die molekulare Bildungswärme des Chlorzinks ist von THOMSEN² zu 97.2 Cal. bei 18° (C.) bestimmt worden. Um diese Bildungswärme mit den in der Tabelle I angegebenen Bildungswärmen vergleichen zu können, muß dieselbe auf die entsprechende Temperatur umgerechnet werden. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermo-

¹ NERNST, „Theoretische Chemie“ S. 544.

² Die thermochemischen Daten sind OSTWALD's „Allg. Chemie“ (2. Aufl. 1893) Bd. II, entnommen, wenn nicht anderes besonders betont wird.

Z. anorg. Chem. XIX.

dynamik besteht zwischen der Bildungswärme einer gegebenen Substanz Q_i bei der Temperatur t und der Bildungswärme Q_0 bei einer anderen Temperatur t_0 folgende Relation:¹

$$Q_t = Q_0 + m_1 \int_{t_0}^t c_1 dt + m_2 \int_{t_0}^t c_2 dt + S_1 + S_2 - \left(m \int_{t_0}^t c dt + S \right) \quad (\text{III})$$

In dieser Gleichung bedeuten:

m_1 und m_2 die Molekular- bzw. Atomgewichte der reagierenden Bestandteile;

m das Molekulargewicht des Reaktionsproduktes;

c_1 und c_2 die spezifischen Wärmen der reagierenden Bestandteile;

c die spezifische Wärme des Reaktionsproduktes;

S_1 und S_2 die Summen der molekularen Schmelz und Verdampfungswärmen der reagierenden Bestandteile;

S die molekulare Schmelzwärme des Reaktionsproduktes.

In der Gleichung (III) ist die äußere Arbeit nicht berücksichtigt, weil an den thermochemischen Daten, die von THOMSEN herrühren, die entsprechende Korrektur angebracht ist.

Die Summe des zweiten, dritten, vierten und fünften Gliedes der rechten Seite der Gleichung (III) stellt die Wärmemenge dar, die zugeführt werden muß, um je 1 Grammmolekül bzw. 1 Gramm-atom der reagierenden Bestandteile von der Temperatur t_0 auf die Temperatur t zu erwärmen. Die Summe des sechsten und des siebenten Gliedes der rechten Seite der Gleichung (III) stellt die Wärmemenge dar, die zugeführt werden muß, um 1 Grammmolekül des Reaktionsproduktes von der Temperatur t_0 auf die Temperatur t zu erwärmen. Bezeichnen wir die erste Wärmemenge mit C_r und die zweite mit C_p , dann haben wir

$$Q_t = Q_0 + C_r - C_p \quad (\text{III}')$$

Es soll jetzt mit Hilfe der Gleichung (III') aus der THOMSEN'schen Zahl die Bildungswärme des Chlorzinks bei 408° berechnet werden. Die GröÙe C_r berechnet sich folgendermaßen. Nach LE VERRIER² ist die spez. Wärme des Zinks

zwischen 0–110° = 0.096

„ 110–300° = 0.105

„ 300–400° = 0.122

¹ Siehe OSTWALLD's „Allg. Chemie“ (2. Aufl. 1898) Bd. II, etc.

² LANDOLT'S „Tabellen“ (2. Aufl. 1894.) Alle hier in Betracht kommenden physikalischen Konstanten sind diesen Tabellen entnommen.

Daraus berechnet sich die Wärmemenge, deren es bedarf, um 1 Grammatom Zink von 18° auf 408° zu erwärmen, zu

$$65.1[0.096(110-18^{\circ})+0.105(300-110^{\circ})+0.122(408-300^{\circ})]=2.731 \text{ Cal.}$$

Die spez. Wärme des gasförmigen Chlors bei konstantem Druck ist nach STRECKER zwischen $18-350^{\circ}$ gleich 0.1155. Daraus folgt die Wärmemenge, deren es bedarf, um 1 Grammolekül Chlor von 18° auf 408° zu erwärmen,

$$70.9 \cdot 0.1155(408-18^{\circ})=3.194 \text{ Cal.}$$

Somit ist

$$C_7=(2.731+3.194) \text{ Cal. } =5.925 \text{ Cal.}$$

Für die einigermaßen genaue Berechnung der GröÙe C_7 fehlen uns die entsprechenden physikalischen Daten. Die spez. Wärme des Chlorzinks ist nach REGNAULT zwischen $18-100^{\circ}=0.13618$. Bei höheren Temperaturen ist dieselbe nicht bekannt. Für eine grobe Berechnung der GröÙe C_7 können wir die spez. Wärme des Chlorzinks als konstant annehmen. Dann berechnet sich die Wärmemenge, deren es bedarf, um 1 Grammolekül Chlorzink von 18° auf 408° zu erwärmen, zu

$$136 \cdot 0.13618(408-18^{\circ})=7.223 \text{ Cal.}$$

Somit ist

$$C_8=(7.223+S) \text{ Cal.},$$

wenn wir mit S die ebenso unbekannte molekulare Schmelzwärme des Chlorzinks bezeichnen.

Mit Hilfe dieser Zahlen und der Gleichung (III') berechnet sich die Bildungswärme des Chlorzinks bei 408° zu

$$(97.2+5.925-7.223-S) \text{ Cal. } =(95.902-S) \text{ Cal.}$$

Die molekulare Schmelzwärme samt dem kleinen Fehler, der durch die Annahme der Konstanz der spec. Wärme des Chlorzinks bedingt ist, kann höchstens einige große Kalorien betragen.

Aus der Polarisation und dem Temperaturkoeffizienten derselben berechnet sich die Bildungswärme des Chlorzinks bei 408° zu 95.869 Cal., welche Zahl aber nicht ohne weiteres mit der kalorimetrisch gemessenen Bildungswärme vergleichbar ist, da in ihr das Wärmeäquivalent der von der Atmosphäre bei der Vereinigung von 1 Grammatom Zink mit 1 Grammolekül Chlor geleisteten Arbeit steckt. Diese Arbeit beträgt nun in kalorischem Maß mRT Grammkalorien, wenn m die Anzahl der bei der Vereinigung verschwundenen Gasmoleküle bedeutet. Ziehen wir von 95.869 Cal. den von der Atmosphäre geleisteten Arbeitsbetrag $=2(408^{\circ}+273^{\circ})=1.362 \text{ Cal.}$

ab, so kommen wir zu der Zahl 94.507 Cal., welche mit $(95,902 - S)$ Cal. direkt vergleichbar ist. Wäre die molekulare Schmelzwärme des Chlorzinks S bekannt, so wäre die Übereinstimmung zwischen diesen Zahlen wahrscheinlich ziemlich gut ausgefallen.

Um die Bildungswärme des Chlorzinks bei einer höheren Temperatur, z. B. bei 468° zu berechnen, muß die latente Schmelzwärme des Zinks berücksichtigt werden. Für 1 g Zink beträgt diese 28.1 Grammkalorien. Somit berechnet sich bei 468° C_p zu

$$65.1[0.096(110 - 18^\circ) + 0.105(300 - 110^\circ) + 0.122(468 - 300^\circ) + 28.1] \\ + 70.9 \cdot 0.1155(468 - 18^\circ) = 8.724 \text{ Cal.}$$

und C_p zu

$$136 \cdot 0.13618(468 - 18^\circ) + S = (8.334 + S) \text{ Cal.}$$

Daraus folgt, daß die Bildungswärme des Chlorzinks bei 468° 97.2 Cal. $+ 8.724 - 8.334 - S = (97.59 - S)$ Cal. beträgt.

Aus der Polarisierung und dem Temperaturkoeffizienten derselben berechnet sich die Bildungswärme des Chlorzinks bei 468° zu 96.101 Cal., oder um den Betrag der äußeren Arbeit $= 2(468 + 273) = 1.482$ Cal. korrigiert zu 94.619 Cal. Wie man sieht, weichen auch diese beiden Zahlen sehr wenig von einander ab.

Die beiden aus der THOMSEN'schen Zahl bei hohen Temperaturen berechneten Bildungswärmen sind in der Tabelle I unter Q verzeichnet. In der letzten Kolumne dieser Tabelle unter A sind die Wärmeäquivalente der äußeren Arbeit angegeben, die von den Zahlen unter Q abgezogen werden müssen.

Zum Schluß dieses Kapitels sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die Differenz der aus der Polarisierung und dem Temperaturkoeffizienten derselben berechneten Bildungswärmen des Chlorzinks über und unter dem Schmelzpunkt des Zinks (419°) gerade der latenten Schmelzwärme des Zinks, bezogen auf 1 Gramm-atom entspricht, was mit den Forderungen der Theorie im Einklang ist. Bei 428° beträgt nämlich die Bildungswärme des Chlorzinks (Tabelle I, Q) 97.81 Cal., bei 408° 95.87 Cal. Die Differenz ist somit 1.94 Cal. gleich. In LANDOLT's Tabellen ist die latente Schmelzwärme eines Grammes Zink zu 28.1 Grammkalorien angegeben. Daraus berechnet sich die latente Schmelzwärme eines Grammatoms Zink zu $28.1 \times 65 = 1.83$ Cal. Wie man sieht, stimmen die beiden Zahlen befriedigend überein.

IV. Bromzink.

Das Bromzink muß ebenso wie das Chlorzink durch die Elektrolyse entwässert werden, ehe es für die Messungen verwendet werden kann. Das geschmolzene wasserhaltige Bromzink sieht gelblich und klar aus und bei der Elektrolyse mit Kohleelektroden verhält es sich dem geschmolzenen Chlorzink sehr ähnlich. Es trübt sich zuerst, um nachher in dem Maße sich aufzuklären, als die Wasserstoffentwicklung an der Kathode nachgiebt. Ist es entwässert, so sieht es grünlich und klar aus. Entwässert leitet das geschmolzene Bromzink die Elektrizität bedeutend besser als wasserhaltig. Seine Leitfähigkeit ist bei verschiedenen Temperaturen von GRAETZ gemessen und erscheint geringer als diejenige des Chlorzinks. Das feste Bromzink vermag noch die Elektrizität zu leiten, wenigstens bis 300°. Der Schmelzpunkt des Bromzinks liegt nach GRAETZ bei 390°, der Siedepunkt nach V. MEYER bei 650°, nach meiner Erfahrung zwischen 670—680°.

Um die Änderungen der freien Energie des geschmolzenen Bromzinks zu bestimmen, wurden folgende zwei Messungsreihen ausgeführt. Für die Ausführung der ersten Messungsreihe wurden ca. 180 g wasserhaltiges Bromzink genommen, durch die Elektrolyse vollständig entwässert und in das Zersetzungsrohr (Fig. 1) umgegossen. Dieses entwässerte Bromzink wurde im Schmelzofen (Fig. 3) noch weiter elektrolysiert, um eine bestimmte Menge des flüssigen Metalls niederzuschlagen. Dann wurde die Polarisierung bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Vor jeder Galvanometerablesung wurde die Zelle 1 Minute lang polarisiert. Die dabei angewandte Stromintensität war 1.0—1.4 Amp. Diese Messungen wurden bis 340°, also 50° unter dem Schmelzpunkt des Bromzinks, fortgesetzt.

Die zweite Messungsreihe wurde ebenso mit dem vorher entwässerten Bromzink ausgeführt. Die Zelle wurde jetzt aber nur 30 Sekunden vor jeder Galvanometerablesung polarisiert. Die dabei angewandte Stromstärke war 2.0 Amp. Diese Messungen wurden auch bis 340° fortgesetzt.

Um zu zeigen, wie die beiden Messungsreihen mit einander stimmen, entnehme ich wiederum jeder derselben, ohne Rücksicht auf gute Übereinstimmung, einige Zahlen und stelle sie tabellarisch neben einander.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe		
t	s (Volt)	$\frac{ds}{dt}$	t	s (Volt)	$\frac{ds}{dt}$
340°	1.3315	0.000378*	341°	1.3665	0.000560
442°	1.2929		486°	1.8193	0.000919
580°	1.2213	0.001452	585°	1.2223	0.001478
580°	1.1487	0.003135	595°	1.1336	0.003685
651°	0.9261		657°	0.9051	

Wie man aus dieser Tabelle sieht, sind die Zahlen der ersten Messungsreihe von 340—500° um 2—3% kleiner als diejenigen der zweiten. Von 500—570° sind die Zahlen der beiden Messungsreihen fast identisch. Endlich von 570—650° und darüber sind die Polarisationswerte der ersten Messungsreihe um ca. 2—3% größer als diejenigen der zweiten. Die größten Schwankungen kommen erstens unter dem Schmelzpunkt (390°) des Bromzinks vor, zweitens über 600°, also nahe am Siedepunkt desselben. Im ersten Falle sind die Unterschiede zwischen den beiden Messungsreihen auf den schlechten Kontakt der Kohleelektroden mit dem erstarrten Elektrolyten zurückzuführen; bei der Ausführung der zweiten Messungsreihe wurde dieser Kontakt dadurch besser gemacht, daß gerade vor dem Erstarren der Substanz die Kohleanode um 1 cm tiefer hineingesteckt wurde. Unter 340° fällt die Polarisation sehr rasch ab. Bei 300° geht schon kein Strom mehr durch den Elektrolyten. Daß über 600° und bis zum Siedepunkt des Bromzinks die Polarisationswerte aus der zweiten Messungsreihe kleiner sind als die aus der ersten, erklärt sich vielleicht dadurch, daß im ersten Falle die Zelle nicht lange genug (nur 30 Sek.) polarisiert wurde. Bei höheren Temperaturen entweicht das Brom in Form von Blasen viel leichter aus dem Elektrolyten, als bei niederen Temperaturen; deshalb sollte man bei höheren Temperaturen die Zelle länger polarisieren, als bei niederen, um die die Anode umgebende Schicht des Elektrolyten möglichst mit gasförmigem Brom zu sättigen.

Wie bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks, so fällt auch hier die Polarisation mit steigender Temperatur desto stärker ab, je näher man dem Siedepunkte der Substanz ist. Dementsprechend wächst der negative Temperaturkoeffizient seiner absoluten Größe nach sehr stark an. Das rapide Fallen der Polarisation

ist hier kaum durch die oben besprochene Verteilung des Zinkdampfes in der Schmelze zu erklären, da dieses beim Bromzink schon über 530° stattfindet und beim Chlorzink erst über 630° sich bemerken liefs. Vielleicht wirkt die durch diese hohen Temperaturen gesteigerte Diffusion des Anodengases zur Kathode depolarisierend.

Da die Unterschiede zwischen den beiden Messungsreihen nicht über 3% hinausgehen — meistens betragen sie nur 2% —, so war es wohl statthaft, die Mittelwerte aus diesen beiden Messungsreihen zu bilden. Diese Mittelwerte sind in der Tabelle II angegeben. Die Bezeichnungsweise ist dieselbe wie in Tabelle I. Die mit Sternchen versehenen Polarisationswerthe sind nicht sicher. Die freien Bildungsenergien E , die gebundenen Energien G und die Bildungswärmen Q sind nur für solche Temperaturpunkte berechnet, wo die Polarisationswerte zuverlässiger erscheinen.

Tabelle II.

t	s (Volt)	E (Cal.)	$\frac{ds}{dt}$ (Volt)	G (Cal.)	Q (Cal.)
340°	1.3490*				
360°	1.3490*	62.164	0.000493	14.380	76.544
390°	1.3342	61.483	0.000610	18.636	80.119
410°	1.3220	60.920	0.000673	21.182	82.102
440°	1.3018	59.989	0.000860	28.257	88.246
460°	1.2846	59.197	0.000900	30.400	89.597
480°	1.2666	58.367	0.000935	32.444	90.811
500°	1.2479	57.506	0.000997	35.515	93.021
530°	1.2180	56.128	0.001103	40.816	96.944
560°	1.1849	54.608	0.001705	65.450	120.053
580°	1.1508*		0.002630		
610°	1.0719*		0.003550		
630°	1.0009*		0.003510		
650°	0.9297*	49.464	0.003850	91.660	141.124
670°	0.8527*				

THOMSEN hat die Bildungswärme des Bromzinks zu 78.0 Cal. bei 18°C . bestimmt, bezogen auf Brom im flüssigen Zustande, und

zu 86.2 Cal., bezogen auf Brom im gasförmigen Zustande. Die von BERTHELOT¹ gefundene Zahl bezieht sich auf Brom im gasförmigen Zustande und ist 87.2 Cal. gleich. Die Berechnung der Bildungswärme des Bromzinks bei hohen Temperaturen ist nicht möglich, da die spezifische Wärme dieser Substanz nicht bekannt ist. Jedenfalls zeigt der Vergleich dieser Zahlen mit den aus der Polarisation und dem Temperaturkoeffizienten derselben berechneten Bildungswärmen, die in der Tabelle II unter Q verzeichnet sind, eine qualitative Übereinstimmung. Die bei 360°, 390° und 410° aus der Polarisation berechneten Bildungswärmen sind zweifellos etwas zu klein. Bei diesen Temperaturen ist die Schmelze schon sehr zähflüssig und der Kontakt zwischen derselben und den Elektroden nicht mehr vollkommen, wodurch eine genaue Messung der Polarisation ausgeschlossen ist.

Aus dem Vergleich der Tabellen I und II sieht man, daß die Bildungswärmen des geschmolzenen Bromzinks sich mit steigender Temperatur denjenigen des geschmolzenen Chlorzinks nähern. In derselben Zeit erscheinen die freien Bildungsenergien des ersteren bedeutend niedriger als die des letzteren.

Der in der Tabelle II verzeichnete Gang des Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur entspricht insofern den Forderungen der v. HELMHOLTZ'schen Theorie, daß aus der Differenz der Temperaturkoeffizienten gerade vor und nach dem Erstarren des Zinks die latente Schmelzwärme desselben, S_m , bezogen auf 1 Grammatom, sich nach der in der Einleitung erörterten Relation

$$\frac{d\varepsilon'}{dT} - \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{S_m}{T \cdot n \cdot F}$$

berechnen läßt.

Zwischen 410—440°, also über dem Schmelzpunkt (419°) des Zinks, beträgt der Temperaturkoeffizient 0.00067, zwischen 390—410°, also unter dem Schmelzpunkt des Zinks beträgt derselbe 0.00061.

Die Differenz² ist somit gleich $0.00006 = \frac{S_m}{(419^\circ + 273) \cdot 2.23041}$. Daraus folgt $S_m = 1.91$ Cal.

¹ *Compt. rend.* (1878) 86, 628.

² Beim Chlorzink war $\frac{d\varepsilon}{dT}$ zwischen 428—468° im Mittel = 0.00080 Volt, zwischen 408—428° = 0.00074 Volt. Somit betrug die Differenz 0.00006 Volt, d. h. sie war genau so groß wie beim Bromzink (siehe Tabelle I).

Zu demselben Resultat führt selbstverständlich auch die Differenz der Bildungswärmen des Bromzinks gerade über und unter dem Schmelzpunkt des Zinks. Bei 410° beträgt die Bildungswärme des Bromzinks 82.10 Cal. bei 390° 80.12 Cal. Die Differenz ist somit gleich 1.98 Cal. Wie schon früher erwähnt, hat PERSON die latente Schmelzwärme eines Grammes Zink zu 28.1 g Cal. bestimmt. Daraus berechnet sich die Schmelzwärme eines Grammatoms Zink S_{Zn} zu 1.83 Cal. Die Übereinstimmung ist somit eine befriedigende.

V. Chlorblei.

Das Arbeiten mit Chlorblei ist nicht so umständlich, wie mit Chlor- oder Bromzink, da das Chlorblei vollkommen wasserfrei ist. Das Chlorblei schmilzt nach CARNELLEY zwischen $485-510^{\circ}$, nach meiner Erfahrung zwischen $485-490^{\circ}$. Der Schmelzpunkt des metallischen Bleis liegt bedeutend niedriger: nach PERSON schmilzt es zwischen $320-326^{\circ}$. Geschmolzen erscheint Chlorblei stark lichtbrechend und sieht gelb und klar aus. Bei höheren Temperaturen (zwischen $600-800^{\circ}$) wird das geschmolzene Chlorblei dunkelrot. Geschmolzenes Chlorblei ist einer der besten Leiter für die Elektrizität. Bei der Elektrolyse zwischen zwei Kohleelektroden trübt es sich sehr stark, und diese Trübung verschwindet hier bei fortwährender Elektrolyse nicht. Im Moment der Stromschliessung scheidet sich an der Kathode Metall ab, dessen Menge wegen des grossen elektrochemischen Äquivalents des Bleis sehr rasch anwächst. Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorbleis tritt sehr oft die Erscheinung des Erglühens der Anode ein und ist bei der Ausführung der Polarisationsmessungen sehr lästig. Die Stromintensität sinkt auf einmal beinahe auf Null, die Klemmenspannung steigt und die Chlorelektrode gerät in lebhaftes Glühen. An der ganzen in die Schmelze eingetauchten Oberfläche der Kohleanode geht eine Art von Funkenentladung vor sich und es hat den Anschein, als ob die Oberfläche durch eine gasähnliche und durchsichtige Hülle vom übrigen Elektrolyten sich abhobe. Dabei hört man ein Geräusch, wie bei einem Induktorium von niedriger Tonhöhe. Manchmal genügt eine Erschütterung der Anode, um die Glüherscheinung zum Verschwinden zu bringen, manchmal verschwindet sie von selbst. Diese Erscheinung wurde schon früher von Prof. LORENZ bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorbleis beobachtet. Ferner beobachteten das Erglühen der Anode MIGNÉ bei der Elektrolyse des geschmolzenen Aluminiumchlorids,

HULIN¹ bei der feuerflüssigen Elektrolyse eines Gemisches aus Chlornatrium und Chlorblei und endlich GROSS² und ALEXANDER³ bei der feuerflüssigen Elektrolyse eines Gemisches von Chlorsilber und Schwefelsilber. Ausserdem habe ich diese Erscheinung bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorcadmiums sehr oft und bei der Elektrolyse des geschmolzenen Brombleis und Bromsilbers nur selten beobachtet. Eine rationelle Erklärung derselben steht noch aus. Es ist üblich, dieselbe auf den Übergangswiderstand, verursacht durch eine Dampfschicht um die Anode, zurückzuführen. Misst man die Polarisierung bald nach dem Auftreten dieser Glüherscheinung, so erscheint dieselbe heruntergedrückt. So z. B. beträgt die Polarisierung bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorbleis bei 658° 1.136 Volt, bei derselben Temperatur, aber während des Glühens beobachtet, beträgt sie 0.646 Volt. Übrigens ist die Polarisierungsniedrigung meistens nicht so gross und geht nicht über 0.02—0.03 Volt hinaus.

Nach dieser flüchtigen Mitteilung über die qualitative Elektrolyse des geschmolzenen Chlorbleis seien die fünf Messungsreihen mitgeteilt, die ausgeführt wurden, um die Änderungen der freien Energie zu ermitteln.

Die erste wurde mit 116 g Chlorblei ausgeführt. Um die Metallelektrode zu erzeugen, wurde das Chlorid im Schmelzofen (Fig. 3) 50 Minuten lang elektrolysiert, wobei die Stromstärke zwischen 7.0—8.5 Ampère schwankte. Dann wurde die Polarisierung bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Vor jeder Galvanometerablesung wurde die Zelle 1 Minute lang polarisiert, wobei die Stromstärke 6.0—6.5 Amp. betrug.

Um zu sehen, ob die Polarisationswerte von der Dauer der vorherigen Elektrolyse abhängig sind, wurden bei der zweiten Messungsreihe ca. 170 g Chlorblei zuerst 1½ Stunde lang elektrolysiert, wobei die Stromstärke 9.2—10.5 Amp. betrug, und dann in das Zersetzungsrohr (Fig. 1) umgegossen. Der umgegossene Elektrolyt wurde im Schmelzofen der weiteren Elektrolyse unterworfen, die 1 Stunde dauerte. Dann wurde die Polarisierung gemessen. Vor jeder Galvanometerablesung wurde der Hauptstrom auf 1 Minute geschlossen, um die Zelle zu polarisieren. Die Stromstärke betrug dabei 9—10 Amp.

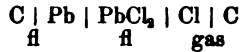
¹ *Z. angew. Chem.* 1897, 494.

² *Elektrochem. Zeitschr.* 4, 1; *Zeitschr. Elektrochem.* 3, 486 Ref.

³ *Zeitschr. Elektrochem.* (1898), 5, 93.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe.			3. Messungsreihe.			4. Messungsreihe			5. Messungsreihe		
t	e (Volt)	$\frac{de}{dt}$	t	e (Volt)	$\frac{de}{dt}$	t	e (Volt)	$\frac{de}{dt}$	t	e (Volt)	$\frac{de}{dt}$	t	e (Volt)	$\frac{de}{dt}$
467°	1.2657	0.000719	466°	1.2614	0.000692	467°	1.2625	0.000784	467°	1.2628	0.000758	465°	1.2652	0.000818
567°	1.1938	0.000648	556°	1.1991	0.000692	559°	1.1950	0.000479	567°	1.2065	0.000741	560°	1.2080	0.000760
657°	1.1355	0.000626	646°	1.1368	0.000693	649°	1.1519	0.001115	647°	1.1472	0.000792	650°	1.1396	0.000847
707°	1.1012	0.000692	706°	1.0952	0.001187	709°	1.0850	0.000992	707°	1.0997	0.001161	710°	1.0898	0.000725
767°	1.0627		766°	1.0240		769°	1.0255		767°	1.0800		750°	1.0598	

Die dritte Messungsreihe wurde mit demjenigen Chlorblei ausgeführt, welches für die Ausführung der ersten Messungsreihe diente. Das alte Rohr wurde zerschlagen, das Chlorblei samt dem Metallregulus in ein neues Zersetzungsrohr hineingebracht und im Schmelzofen bis auf 800° erhitzt. Anstatt die Zelle mit dem Strome zu polarisieren, wurde mittels einer Dochkohle das elektrolytisch dargestellte Chlor in die Schmelze eingeleitet und die elektromotorische Kraft der Kette



bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Die vierte Messungsreihe wurde mit einer frischen Portion Chlorblei und ähnlich der ersten Messungsreihe ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß im letzten Falle die Zelle mit kleineren Stromstärken, die zwischen 2.0—2.5 Amp. schwankten, polarisiert wurde, um zu sehen, ob die Polarisationswerte von der Stromdichte abhängig sind.

Die fünfte Messungsreihe wurde endlich folgendermaßen ausgeführt. Es wurden ca. 120 g frisches Chlorblei in das Zersetzungsrohr (Fig. 1) hineingebracht und im Schmelzofen bis auf 750° erhitzt. Dieses Chlorblei wurde nicht elektrolysiert. Als Metallelektrode diente einer von den früher gewonnenen Bleireguli, welcher vorsichtig in den einen Schenkel des Zersetzungsrohres hineingesenkt

wurde. In den anderen Schenkel des Rohres wurde mittels einer Dochkohle das elektrolytisch dargestellte Chlor hineingeleitet. Es wurde also wiederum die Kette



bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Um zu zeigen, wie die einzelnen Messungsreihen mit einander stimmen, entnehme ich jeder derselben einige Zahlenwerte und stelle sie tabellarisch (siehe die vorhergehende Seite) neben einander.

Wie man sieht, stimmen die Zahlenwerte der einzelnen Messungsreihen meistens bis auf 1—2% überein. Aus der Übereinstimmung zwischen der ersten, zweiten und vierten Messungsreihe folgt, daß auch hier, wie beim Chlor- und Bromzink, die Polarisation von der Stromdichte fast unabhängig ist. Aus der Übereinstimmung der fünften Messungsreihe mit den übrigen darf man schließen, daß die Beschaffenheit des Chlorbleis durch die fortwährende Elektrolyse gar nicht oder nur sehr wenig verändert wird. Nur über 700° erreichen die Abweichungen zwischen den einzelnen Messungsreihen ca. 4%. Bei allen hier untersuchten Substanzen zeigte es sich, daß je näher man dem Siedepunkt einer Substanz kommt, desto kleiner wird die Kapazität der entsprechenden Polarisationszelle und eine genaue Messung der Polarisation ist nach der hier üblichen Methode nicht mehr möglich, da die Polarisationszelle nach dem Ausschalten des Hauptstromes sich sehr rasch erschöpft. In diesem Temperaturgebiet sind denn auch überall die größten Abweichungen zwischen den einzelnen Messungsreihen vorhanden und die hier beobachteten Polarisationswerte, die in allen Tabellen mit Sternchen versehen sind, sind wahrscheinlich um einige Hundertstel Volt (0.04—0.08 Volt) zu niedrig.¹

¹ Einige von den Bleireguli, mit denen diese Messungen ausgeführt wurden, wurden in der Weise quantitativ analytisch untersucht, daß man kleine Stücke davon in Salpetersäure auflöste und das Blei in Form des Superoxyds elektrolytisch abschied. Diese Reguli erwiesen sich fast absolut rein. So z. B. wurden 1.4279 g von dem Bleiregulus, mit dem die erste Messungsreihe ausgeführt wurde, in Salpetersäure aufgelöst und der Elektrolyse unterworfen. Es wurden dabei 1.648 g PbO₂ abgeschieden, was 1.427 g Blei entspricht. Aus dem Bleiregulus, mit dem die vierte Messungsreihe ausgeführt wurde, wurden 0.797 g in Salpetersäure aufgelöst und der Elektrolyse unterworfen, wodurch 0.919 g PbO₂ niedergeschlagen wurden, was 0.796 g Blei entspricht.

Erstarrt leitet das Chlorblei die Elektrizität bis zu 460°. Bei noch niederen Temperaturen scheint die Leitfähigkeit aufzuhören und die Zelle polarisiert sich nicht mehr.

In der nächstfolgenden Tabelle III sind die Mittelwerte der Polarisation aus den fünf Messungsreihen angegeben.

Tabelle III.

t , s , E , $\frac{ds}{dt}$, G und Q haben in dieser Tabelle dieselbe Bedeutung, wie in den Tabellen I und II.

t	s (Volt)	E (Cal.)	$\frac{ds}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A (Cal.)	Q' (Cal.)	Diff.
466°	1.2714	58.590	0.000810	27.584	86.174	1.478	82.821	2,2%
506°	1.2390	57.095	0.000695	24.949	82.044	1.558	76.719	4,7%
526°	1.2251	56.455	0.000720	26.510	82.965	1.598	76.475	6,0%
546°	1.2107	55.790	0.000670	25.286	81.076	1.638	76.231	4,0%
566°	1.1973	55.174	0.000655	25.324	80.498	1.678	75.987	3,7%
586°	1.1842	54.570	0.000685	27.115	81.685	1.718	75.743	5,3%
606°	1.1705	53.939	0.000640	25.924	79.863			
626°	1.1577	53.350	0.000610	25.270	78.620			
646°	1.1455	52.786	0.000695	29.432	82.218			
666°	1.1316	52.146	0.000830	35.915	88.061			
686°	1.1150	51.381	0.000925	40.878	92.259			
706°	1.0965	50.529	0.000985	44.438	94.967			
746°	1.0571*	48.712	0.000880					
786°	1.0219*							

Die molekulare Bildungswärme des Chlorbleis ist von BERTHELOT¹ und THOMSEN bei 18° (C.) übereinstimmend zu 82.80 Cal. bestimmt worden. Zum Vergleich mit den aus der Polarisation und dem Temperaturkoeffizienten derselben berechneten und in der Tabelle III unter Q verzeichneten Bildungswärmen muß diese auf hohe Temperaturen nach der Gleichung (III') (siehe Kapitel III) umgerechnet werden. Die genaue Berechnung ist aber nicht möglich, da die spez. Wärme des Bleis nur bis 450° (C.), diejenige des Chlors nur bis 350° und diejenige des Chlorbleis nur bis über 485°

¹ *Compt. rend.* (1878), 86, 628.

bekannt ist. Macht man die Annahme, daß die spez. Wärmen von den eben angegebenen Temperaturpunkten konstant bleiben, so kann man mit grober Annäherung die BERTHELOT-THOMSEN'sche Bildungswärme auf höhere Temperaturen als 500° umrechnen.

Für die Berechnung der in der Gleichung (III) vorkommenden Größen C_p und C_v , welche ganz in derselben Weise geschah, wie beim Chlorzink (Kapitel III) gezeigt wurde, wurden folgende physikalische Daten benutzt, die alle LANDOLT's Tabellen entnommen sind.

Spez. Wärme des Bleis

zwischen $16-360^{\circ}$ 0.04096¹ (SPRING)

„ $360-450^{\circ}$ 0.0402¹ (PERSON).

Bei den hier in Frage kommenden Berechnungen wurde die SPRING'sche Zahl benutzt.

Die latente Schmelzwärme von 1 g Blei beträgt nach RUDBERG 5.858 Grammkalorien, nach PERSON 5.369 Grammkalorien. Hier wurde der Mittelwert = 5.614 Grammkalorien benutzt.

Spez. Wärme des Chlors

zwischen $16-343^{\circ}$ gleich 0.1155 (STRECKER).

Spez. Wärme des Chlorbleis

zwischen $20-100^{\circ}$ gleich 0.0665 (REGNAULT),

„ $20-100^{\circ}$ „ 0.0651 (LUGININ);

im Mittel also ist diese 0.0658 gleich. Nach EHRHARDT ist die spez. Wärme des Chlorbleis zwischen $160-380^{\circ}$ 0.0707 und über 485° , also im flüssigen Zustande 0.1035 gleich.

¹ Die spez. Wärme des Bleis wurde auch von LE VERRIER bestimmt und

zwischen $0-230^{\circ}$ gleich 0.038

„ $230-300^{\circ}$ „ 0.046

gefunden. Ob man diese Zahlen oder die SPRING'sche Zahl benutzt, um die Wärmemenge zu berechnen, deren es bedarf, um 1 g Blei bis auf 300° zu erwärmen, in beiden Fällen resultiert ein und dieselbe Zahl Grammkalorien. Ich vermied es aber, die LE VERRIER'schen Zahlen zu extrapolieren, wie denn überhaupt jegliche Extrapolation vermieden wurde, um bei den Umrechnungen der kalorimetrisch bestimmten Bildungswärmen auf hohe Temperaturen jede Willkür möglichst zu beschränken. Deshalb benutzte ich die SPRING'sche Zahl, indem ich die jedenfalls nicht richtige Annahme machte, daß dieselbe bis über 500° hinaus sich nicht ändert. Bei einer solchen Annahme weiß man wenigstens, von welcher Ordnung der Fehler ist, den man dabei macht. Die PERSON'sche Zahl ist kaum richtig, da es sehr unwahrscheinlich ist, daß die spez. Wärme des Bleis mit der Temperatur fällt.

Die latente Schmelzwärme von 1 g Chlorblei beträgt nach EHRHARDT 20.9 Grammkalorien.

Mit Hilfe der hier angeführten Daten wurden die Größen C_p und C_v bei den Temperaturen 466—586° und daraus nach der Gleichung (III') aus der BERTHELOT-THOMSEN'schen Zahl die entsprechenden Bildungswärmen des Chlorbleis berechnet. Diese Bildungswärmen sind in der Tabelle III unter Q' verzeichnet. Um mit diesen die aus der Polarisierung berechneten Bildungswärmen vergleichen zu können, müssen die letzteren um den Betrag der äußeren Arbeit $\left(\frac{m \cdot R T}{1000} \text{ Cal.}\right)$, welcher in der Tabelle III bei verschiedenen Temperaturen unter A verzeichnet ist, vermindert werden. Wie die Tabelle zeigt, stimmen die Werte Q und Q' bis auf einige Prozent überein. Die Abweichungen sind in der letzten Spalte der Tabelle ausgedrückt in Prozent angegeben. Am besten ist die Übereinstimmung bei 466° (2.2 %). Bei etwas höheren Temperaturen weichen diese beiden Werte stärker von einander ab. Da aber die spezifische Wärme des Chlorbleis über dem Schmelzpunkt kaum sich merklich ändert und die spezifische Wärme des Bleis über 500° größer angenommen werden muß, als 0.0409, so wäre die Übereinstimmung wahrscheinlich viel besser, wenn der richtige Wert für die letzte Konstante bei der Berechnung der Größe C_p benutzt würde.

Wie man sieht, sind die aus der Polarisierung berechneten Bildungswärmen Q größer als Q' , die aus der BERTHELOT-THOMSEN'schen Zahl berechnet sind. Das ist auch bei den galvanischen Kombinationen, die aus den Lösungen der Elektrolyte bestehen, bei gewöhnlicher Temperatur meistens der Fall,¹ wenn der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft negativ ist.

Vergleichen wir die aus der Polarisierung berechneten Bildungswärmen (Q) des Chlorbleis bei 466°, also unter dem Schmelzpunkt (490°) desselben, und bei 506°, also über dem Schmelzpunkt, so finden wir, daß die erstere größer ist, als die letztere. Die Differenz 86.174 Cal. — 82.044 Cal. = 4.13 Cal. beträgt weniger, als der molekulare Schmelzwärme des Chlorbleis entspricht, die sich aus der oben angeführten und von EHRHARDT bestimmten latenten Schmelzwärme von 1 g Chlorblei zu 5.79 Cal. berechnen läßt. Wenn auch nicht

¹ Siehe die in der Einleitung citierten Arbeiten von STEFAN BUGARSZKY und H. JAHN.

quantitativ, so doch wenigstens qualitativ stimmen diese beide Zahlen mit einander überein.

VI. Bromblei.

Der Schmelzpunkt des Brombleis liegt nach CARNELLEY bei 499° , nach EHRHARDT bei 490° . Nach meiner Erfahrung wird diese Substanz erst zwischen 460 — 470° fest, obwohl dieselbe manchmal bis zu 390° sich wie ein Brei verhält. Geschmolzen sieht Bromblei dunkelrot aus. Beim Abkühlen bis zum Schmelzpunkt wird es klar und dicht gelb und behält dieses Aussehen bis zu 390 — 400° . In diesem Temperaturintervall beginnt erst die Krystallisation, wobei die Substanz weiß wird. Ähnliches Verhalten weisen auch Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber und Jodblei auf.

Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Brombleis über 560° erhält man fast identische Werte für die Polarisierung, wenn man die Polarisationszelle mit verschiedenen Stromdichten polarisiert. Unter 560° erscheinen die Polarisationswerte stark heruntergedrückt, wenn die Zelle mit relativ hohen Stromdichten und über 20 — 30 Sekunden polarisiert wird. Bemerkenswert ist ferner die außerordentlich große Kapazität dieser Polarisationszelle unter 650° : schaltet man den Hauptstrom aus und verbindet die Zelle mit dem Galvanometer, so giebt es einen wirklich konstanten Ausschlag, der während 1 — 2 Minuten unverändert bleibt, so daß man denselben kommutieren kann. Ähnliche Kapazität weisen auch die Polarisationszellen mit Brom- und Jodsilber auf.

Um die Änderungen der freien Energie des geschmolzenen Brombleis zu ermitteln, wurden nur zwei Messungsreihen ausgeführt. Bei der Ausführung der ersten Messungsreihe im Schmelzofen (Fig. 3) wurde der Hauptstrom vor jeder Galvanometerablesung auf 1 Minute geschlossen, um die Zelle zu polarisieren. Die Stromstärke betrug dabei 2.0 — 2.5 Amp. Vor Beginn der Polarisationsmessungen wurde das Bromblei $\frac{1}{2}$ Stunde lang elektrolysiert, um die Bleielektrode zu erzeugen. Die zweite Messungsreihe wurde ebenso wie die erste ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß nach der Erzeugung der Bleielektrode die Zelle vor jeder Galvanometerablesung während 30 Sekunden und mit der Stromintensität, 1.5 — 2.0 Amp., polarisiert wurde.

Um zu zeigen, wie die beiden Messungsreihen mit einander stimmen, entnehme ich jeder derselben einige Zahlenwerte und stelle sie tabellarisch neben einander.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe		
t	s (Volt)	$\frac{ds}{dt}$	t	s (Volt)	$\frac{ds}{dt}$
306°	1.1264	0.000206*	310°	1.1383	0.000315*
389°	1.1093	0.000852	389°	1.1134	0.000747
469°	1.0411	0.000737	474°	1.0499	0.000724
579°	0.9600	0.000853	575°	0.9767	0.000941
699°	0.8576		711°	0.8487	

Wie man sieht, sind die Zahlenwerte der zweiten Messungsreihe bis zu 580° etwas gröfser, als diejenigen der ersten Messungsreihe. Wegen des relativ grofsen elektrochemischen Äquivalents des Broms sättigt sich die Schmelze in der Umgebung der Anode ziemlich rasch mit demselben und wenn man nicht mit kleinen Stromdichten und nicht kurze Zeit genug die Zelle polarisiert, so diffundiert das Brom zur Kathode hinüber und bewirkt eine Depolarisation derselben. Dadurch lassen sich wahrscheinlich die etwas kleineren Polarisationswerte erklären, die man in diesem Falle bei den Temperaturen unter 560—580° beobachtet, wenn man mit gröfseren Stromdichten und nicht kurze Zeit genug die Zelle polarisiert. Ein ähnliches Verhalten haben wir schon bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bromzinks gesehen und wir werden es noch einmal bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bromsilbers treffen.

Erstarrt vermag das Bromblei bis zu 300°, also 150° unter dem Schmelzpunkt, die Elektrizität zu leiten und die Zelle läfst sich noch polarisieren. Aber man erhält dabei sehr schwankende Polarisationswerte, da der Kontakt zwischen den Elektroden und dem festen Elektrolyten nicht vollkommen ist. Aus diesem Grunde halte ich die Polarisationswerte zwischen 300—400° für nicht zuverlässig.

Die Mittelwerte der Polarisation bei der Elektrolyse des Brombleis bei verschiedenen Temperaturen, die aus den zwei oben mitgeteilten Messungsreihen gebildet sind, sind in der Tabelle IV samt den daraus berechneten freien Bildungsenergien, gebundenen Energien und Bildungswärmen verzeichnet.

Die molekulare Bildungswärme des Brombleis ist von THOMSEN bei 18° C. zu 64.5 Cal. bestimmt worden.¹ Diese Zahl bezieht

¹ BERTHELOT (*Compt. rend.* [1878] 86, 628) hat die molekulare Bildungs-
wärme des Brombleis zu 72.4 Cal. bestimmt, bezogen auf Brom im gasförmigen
Z. anorg. Chem. XIX.

sich auf Brom im flüssigen Zustande. Für die Umrechnung dieser Bildungswärme auf höhere Temperaturen werden für die Berechnung der in der Gleichung (III') vorkommenden Größen C_p und C_v folgende physikalischen Daten benutzt. Für die spez. Wärme des Broms wurde die von STRECKER zwischen 18—388° bestimmte Zahl 0.0553 benutzt. Für die hier in Frage kommende Berechnung bei den Temperaturen über 388° wurde die spez. Wärme des Broms als konstant angenommen.

Tabelle IV.

t	e (Volt)	E (Cal.)	$\frac{de}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A	Q' (Cal.)	Diff. %
310°	1.1317*	52.151	0.000850*					
320°	1.1282*	51.990						
346°	1.1211*	51.668						
			0.000225*					
389°	1.1114	51.216	0.000732	22.330	73.546	1.324	71.916	0.4
411°	1.0953	50.478		22.726	73.199	1.368	71.918	0.1
			0.000721					
480°	1.0816	49.842	0.000845	27.375	77.217	1.406	73.877	2.6
452°	1.0630	48.984	0.000886	29.600	78.584	1.450	71.829	7.0
474°	1.0435	48.087	0.000782	26.919	75.006	1.494	67.266	9.0
502°	1.0216	47.077	0.000792	28.285	75.362	1.550	67.205	9.0
540°	0.9915	45.690	0.000790	29.597	75.287	1.626	67.121	9.0
580°	0.9599	44.234	0.000828	32.547	76.781			
620°	0.9268	42.710	0.000890	36.624	79.334			
650°	0.9001	41.478	0.000913	38.833	80.311			
680°	0.8727	40.215	0.000975	42.817	83.032			
700°	0.8582	39.317	0.001120	50.218	89.535			
740°	0.8084*							

Die Verdampfungswärme von 1 g Brom wurde von ANDREWS bei 58° gleich 45.6 Grammkalorien, von BERTHELOT und OGIER bei 62°

Zustande. Ziehen wir die molekulare Verdampfungswärme des Broms, 7.4 Cal., davon ab, so kommen wir zu der Zahl 65.0 Cal., die sich auf Brom im flüssigen Zustande bezieht und von der THOMSEN'schen Zahl nicht sehr verschieden ist. Ich benutzte die THOMSEN'sche Zahl.

gleich 43.7 Grammkal. gefunden. Hier wurde der Mittelwert aus diesen beiden Zahlen 44.6 Grammkal. benutzt, woraus sich die molekul. Verdampfungswärme des Broms zu $44.6 \times 160 = 7.2$ Cal. berechnet.

Die spez. Wärme des Brombleis ist nach REGNAULT zwischen $16-100^{\circ}$ gleich 0.0533, nach EHRHARDT zwischen $190-430^{\circ}$ gleich 0.0532. Hier wurde die spez. Wärme des Brombleis zwischen $18-430^{\circ}$ und darüber hinaus als konstant und gleich 0.0532 angenommen.

Die latente Schmelzwärme von 1 g Bromblei beträgt nach EHRHARDT 12.34 Grammkal. Somit ist die molekulare Schmelzwärme des Brombleis gleich $12.3 \times 366 = 4.515$ Cal. Diese Gröfse wurde erst bei der Umrechnung der THOMSEN'schen Bildungswärme auf 474° berücksichtigt, da nach meiner Erfahrung das Bromblei schon zwischen $460-470^{\circ}$ flüssig wird.

Über die spez. Wärme und latente Schmelzwärme des Bleis war schon im vorigen Kapitel V die Rede.

In der 8. Kolumne der Tabelle IV unter Q' sind die molekularen Bildungswärmen des Brombleies bei verschiedenen Temperaturen angegeben, wie sie sich mit Hilfe der eben angeführten physikalischen Daten aus der THOMSEN'schen Zahl berechnen lassen. Unter A sind in dieser Tabelle die von der Atmosphäre geleisteten Arbeitsbeträge in Kalorien angegeben, die von den aus der Polarisierung berechneten Bildungswärmen Q abgezogen werden müssen, um diese mit den Werten Q' vergleichen zu können. In der letzten Kolumne der Tabelle IV sind die Differenzen zwischen den Werten Q und Q' , ausgedrückt in Prozenten, verzeichnet.

Die Tabelle IV zeigt, dafs bei 389° und 411° die Werte $(Q-A)$ und Q' bis auf 0.1—0.4 % übereinstimmen. Bei 430° ist $(Q-A)$ um 2.6 % gröfser als Q' . Bei noch höheren Temperaturen werden die Abweichungen zwischen $Q-A$ und Q' gröfser und erreichen 9 %. Wie beim Chlorblei, so auch hier, sind die aus der Polarisierung und dem Temperaturkoeffizienten derselben berechneten Bildungswärmen gröfser, als diejenigen, die sich aus der Umrechnung der THOMSEN'schen Zahl auf höhere Temperaturen ergeben. Die schlechte Übereinstimmung über 430° läfst sich wohl dadurch erklären, dafs bei diesen Temperaturen die richtigen Werte der für die Berechnung der Gröfsen C_1 und C_2 erforderlichen spez. Wärme fehlen.

Der Temperaturkoeffizient der Polarisierung bei der Elektrolyse des Brombleis unter 474° , also unter dem Schmelzpunkt des Brom-

bleis, beträgt 0.000886; über 474° , also über dem Schmelzpunkt, ist derselbe gleich 0.000782. Diese Änderung des Temperaturkoeffizienten entspricht den Forderungen der v. HELMHOLTZ'schen Theorie und ist durch die latente Schmelzwärme des Brombleis bedingt. Die entsprechende Änderung tritt auch in dem Werte der Bildungswärme vor. Bei 452° , also für das feste Bromblei beträgt die Bildungswärme Q 78.584 Cal.; bei 474° , also für das flüssige Bromblei beträgt dieselbe 75.006 Cal. Die Differenz ist 3.578 Cal. gleich, welche Zahl mit der oben angegebenen molekularen Schmelzwärme des Brombleies 4.515 Cal., wenn auch nicht quantitativ, so doch qualitativ übereinstimmt.

VII. Jodblei.

Das Jodblei schmilzt nach CARNELLEY zwischen 380 — 385° . Beim Schmelzen des mir zur Verfügung gestellten reinsten käuflichen Präparates beobachtete ich reichliche Entwicklung von Joddampf, wodurch die Schmelze dunkelviolet gefärbt wurde. Beim Erstarren der Substanz verschwand dann wiederum das freie Jod und die Substanz sah wiederum gelb aus. Die Vermutung, daß das Jodblei sich schon beim Schmelzen zersetzt, war durch die Untersuchungen von EHRHARDT¹ ausgeschlossen, welcher die latente Schmelzwärme und die spez. Wärme dieser Substanz in der Nähe des Schmelzpunktes gemessen hat und welcher sicherlich die Dissoziation des Jodbleis nicht vermist hätte, wenn das der Fall wäre. Hingegen lag die Vermutung nahe, daß das von mir benutzte Präparat freies Jod oder vielleicht Bleitetrajodid enthielt, die beim Präparieren nicht sorgfältig genug entfernt worden waren. Aus diesem Grunde habe ich, dem Vorschlage des Herrn Prof. LORENZ folgend, ca. 100 g des Jodbleis umgeschmolzen, um das vermeintliche Bleitetrajodid zu zersetzen, und nach dem Erstarren der Substanz dieselbe im siedenden Wasser aufgelöst und umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden ca. 50 g reines Jodblei dargestellt und der Elektrolyse unterworfen, um die dabei auftretenden Polarisationswerte bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln. Ich mußte mich aber mit der Ausführung nur einer einzigen Messungsreihe begnügen, da auch bei der Elektrolyse des umkrystallisierten Jodbleis Spuren von Joddampf im Kathodenraum sich zeigten, wodurch die störenden Depolarisationswirkungen verursacht wurden.

¹ *Wied. Ann.* (1885) **24**, 215.

Die Resultate der Polarisationsmessungen bei der Elektrolyse des geschmolzenen Jodbleis und die daraus berechneten freien Bildungsenergien, gebundenen Energien und Bildungswärmen des Jodbleis sind in der Tabelle V verzeichnet. Aus den schon angeführten Gründen sind diese Zahlen nicht zuverlässig und dürfen nur als Annäherungswerte angesehen werden.

Tabelle V.

t	s (Volt)	E (Cal.)	$\frac{ds}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A	Q' (Cal.)	Diff.
405°	0.6943	31.995		20.995	52.990	1.356	44.258	14.0%
430°	0.6775	31.220	0.000672	18.304	49.524	1.406	43.941	8.6 „
450°	0.6662	30.700	0.000565	21.890	52.590	1.446	43.707	15.6 „
480°	0.6465	29.792	0.000657	29.425	59.217	1.506	43.437	26.0 „
530°	0.6041	27.838	0.000848	28.493	56.331	1.606	42.693	22.0 „
550°	0.5887	27.128	0.000770	26.055	53.183	1.646	42.419	17.6 „
580°	0.5681	26.179	0.000687	26.061	52.240	1.706	42.039	16.0 „
610°	0.5482	25.262	0.000663	29.541	54.808			
660°	0.5119	23.590	0.000726	29.795	53.385			
700°	0.4842	22.313	0.000693	74.070	96.383			
748°	0.4049*	18.659	0.001652					

Die molekulare Bildungswärme des Jodbleis beträgt nach THOMSEN bei 18° (C.) 39.8 Cal., bezogen auf festes Jod. Um diese Zahl auf gasförmiges Jod zu reduzieren, müssen wir die molekulare Schmelz- und Verdampfungswärme des Jods berücksichtigen. Die latente Schmelzwärme von 1 g Jod beträgt nach FAVRE und SILBERMANN 11.71 g-cal. Daraus berechnet sich die molekulare Schmelzwärme des Jods zu 2.963 Cal. Die latente Verdampfungswärme von 1 g Jod beträgt nach FAVRE und SILBERMANN bei der Verdampfungstemperatur (ca. 200°) 23.95 Grammkalorien. Daraus berechnet sich die molekulare Verdampfungswärme des Jods zu 6.059 Cal. Somit ist die molekulare Bildungswärme des Jodbleis, bezogen auf gasförmiges Jod, $39.8 + 2.963 + 6.059 = 48.8$ Cal. gleich.¹

Um diese Zahl auf höhere Temperaturen umzurechnen, wurden nun für die Berechnung der in der Gleichung (III') vorkommenden

¹ Nach BERTHELOT beträgt dieselbe etwas mehr, nämlich 50.4 Cal., bezogen auf gasförmiges Jod.

Größen C_p und C_v folgende physikalische Daten benutzt. Für die spez. Wärme des Jods zwischen $10-100^\circ$, also im flüssigen Zustande, wurde die Zahl 0.05412 genommen, die von REGNAULT herrührt. Zwischen $200-377^\circ$, also im gasförmigen Zustande, beträgt die spez. Wärme des Jods nach STRECKER 0.0336.

Die spez. Wärme des Jodbleis ist nach REGNAULT zwischen $14-100^\circ$ 0.04267 gleich; zwischen $160-315^\circ$ beträgt dieselbe nach EHRHARDT 0.04303 und über 375° 0.0645.

Die latente Schmelzwärme von 1 g Jodblei ist von EHRHARDT zu 11.5 Grammkalorien bestimmt worden. Daraus berechnet sich die molekulare Schmelzwärme des Jodbleis zu 5.278 Cal.

Die mit Hilfe dieser physikalischen Daten auf höhere Temperaturen berechnete THOMSEN'sche Bildungswärme ist in der Tabelle V unter Q' verzeichnet. Vergleichen wir diese mit denjenigen Bildungswärmen, die sich aus der Polarisierung bei der Elektrolyse des geschmolzenen Jodbleis berechnen lassen, so finden wir enorme Abweichungen, die $8.6-26\%$ betragen, indem die aus der Polarisierung berechneten Bildungswärmen des Jodbleis Q , vermindert um den Betrag der äußeren Arbeit A , größer als diejenigen Q' erscheinen, die aus der Umrechnung der THOMSEN'schen Zahl auf höhere Temperaturen sich ergeben. Dieses erklärt sich einerseits dadurch, daß wegen der schon oben erwähnten Depolarisation durch den Joddampf und der dadurch bedingten raschen Erschöpfung der Polarisationszelle hier die ersten Ausschläge am Galvanometer benutzt wurden, um die Polarisierung zu ermitteln, was zu größeren Temperaturkoeffizienten führt, als der Wirklichkeit entspricht. Andererseits ist es schwierig, ein oxydfreies Jodblei darzustellen, so daß neben der Jodpolarisation vielleicht eine schwache Sauerstoffpolarisation einhergeht. Hierdurch würden sich die scheinbar zu großen Werte der Polarisierung und der Temperaturkoeffizienten erklären lassen, trotzdem daß in der Schmelze freies Jod vorhanden war.

VIII. Chlorsilber.

Das Chlorsilber schmilzt nach RODWELL bei 450° , nach CARNELLEY zwischen $448-454^\circ$. Geschmolzen sieht es dunkelrot aus. In der Nähe des Schmelzpunktes verschwindet der dunkle Ton und die Schmelze sieht klar und orangefarben aus. Unter dem Schmelzpunkt verhält sich das Chlorsilber wie ein Brei und erst bei 400° beginnt die Krystallisation.

Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorsilbers scheidet sich das metallische Silber fest aus und verbreitet sich dendritenartig von der Kathode bis zur Anode. Will man dabei die Polarisation messen, so darf man nicht zu lange elektrolysieren, sonst entsteht ein Kurzschluß zwischen den Elektroden. Das Chlorsilber, das der Elektrolyse einige Zeit unterworfen war, besitzt eine hornartige Konsistenz (Hornsilber), bedeutende Zähigkeit und ist von zahlreichen Silberdendriten durchwachsen. Zieht man aus dem noch flüssigen Chlorsilber die Kohlekathode heraus, so wird dabei das ganze Netz von Silberdendriten, dessen Maschen dicht mit Chlorsilber ausgefüllt sind, herausgeholt.

Um die Änderungen der freien Energie bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, wurden folgende vier Messungsreihen ausgeführt.

Für die Ausführung der ersten Messungsreihe, die im Schmelzofen (Fig. 3) geschah, dienten ca. 100 g Chlorsilber. Als Anode wurde ein Kohlenstab, als Kathode ein versilberter Kupferstab benutzt. Vor jeder Galvanometerablesung wurde der Hauptstrom auf 1 Minute geschlossen, um die Zelle zu polarisieren.¹ Die dabei angewandte Stromstärke betrug 3.0—3.5 Amp. Um das Ausbreiten der Silberdendriten während des wiederholten Polarisierens der Zelle bis zur Anode möglichst zu verhindern, tauchten die beiden Elektroden nur 2—2 $\frac{1}{2}$ cm tief in die Schmelze hinein. Die Kathode reichte also in diesem Falle nicht bis zum Boden der Zersetzungszelle, wie es bei allen früheren Polarisationsmessungen der Fall war. Diese Anordnung wurde bei allen geschmolzenen Silberhalogenverbindungen getroffen.

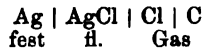
Die zweite Messungsreihe wurde genau so wie die erste ausgeführt, nur waren die beiden Elektroden aus Kohle.

Bei der Ausführung der dritten Messungsreihe wurde als Kathode ein Silberstab von 3.5 mm Durchmesser und 20 cm Länge benutzt,

¹ Bei der Ausführung dieser Polarisationsmessungen darf man nicht beliebig lange Zeit elektrolysieren, um nur eine Metallelektrode zu erzeugen, wie es bei allen früheren Halogenverbindungen notwendig war, da, wie schon erwähnt, das Silber sehr rasch anwächst und in der Zelle sich ausbreitet, wodurch leicht ein Kurzschluß der Zelle verursacht werden kann. Ist das Silber Salz geschmolzen, so geht man ohne weiteres zu den Polarisationsmessungen über, indem man vor jeder Galvanometerablesung die Zelle möglichst kurze Zeit polarisiert.

dessen Silbergehalt 99.8% betrug. Als Anode diente ein Kohlenstab. Vor jeder Galvanometerablesung wurde die Zelle während 20 bis 30 Sekunden polarisiert, wobei die Stromstärke 2—2.5 Amp. betrug.

Endlich wurde die elektromotorische Kraft der Kette



bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Als Kathode diente dabei der Silberstab. Die Chlorelektrode wurde wie gewöhnlich in der Weise hergestellt, daß elektrolytisch gewonnenes Chlor mittels einer Dochkohle in die Schmelze eingeleitet wurde.

Um zu zeigen, wie die einzelnen Messungsreihen mit einander stimmen, entnehme ich jeder derselben einige Zahlenwerte und stelle sie tabellarisch neben einander.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung befriedigend, da die größten Abweichungen nicht über 2% hinausgehen. Da als Kathodenmaterial Kupfer, Kohle und Silber verwendet wurden, so darf man aus der Übereinstimmung der einzelnen Messungsreihen schließen, daß das Kathodenmaterial die Polarisationswerte nicht beeinflusst, wenn es nur keine Verbindungen mit dem elektrolytisch abgeschiedenen Metall bildet.

Unter dem Schmelzpunkt leitet das Chlorsilber noch, aber be-

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe			3. Messungsreihe			4. Messungsreihe		
t	e (Volt)	$\frac{de}{dt}$	t	e (Volt)	$\frac{de}{dt}$	t	e (Volt)	$\frac{de}{dt}$	t	e (Volt)	$\frac{de}{dt}$
450°	0.9146	0.000418	452°	0.9173	0.000483	458°	0.9114	0.000214	460°	0.9076	0.000308
506°	0.8916	0.000248	504°	0.8948	0.000164	508°	0.9007	0.000275	514°	0.8912	0.000277
570°	0.8755	0.000317	574°	0.8833	0.000200	571°	0.8834	0.000364	584°	0.8718	0.000215
645°	0.8517	0.000280	634°	0.8713	0.000346	648°	0.8554	0.000551	644°	0.8589	0.000366
695°	0.8377	0.000515	684°	0.8540	0.000394	695°	0.8295	0.000602	697°	0.8395	0.000718
735°	0.8171		734°	0.8343		738°	0.8036		730°	0.8168	

deutend schlechter, als im flüssigen Zustande, und die Zelle läßt sich noch polarisieren, aber die Polarisationswerte fallen, anstatt zu steigen. Dies ist auf den schlechten Kontakt der Elektroden mit dem festen Elektrolyten zurückzuführen.

Die nächstfolgende Tabelle VI enthält die Mittelwerte der Polarisation bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorsilbers, die sich aus den hier mitgetheilten vier Messungsreihen ergeben, samt den daraus berechneten freien Bildungsenergien (E), gebundenen Energien (G) und Bildungswärmen (Q).

Tabelle VI.

t	ε (Volt)	E (Cal.)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A	Q' (Cal.)	Diff. (Cal.)
460°	0.9106	20.981	0.000390	6.587	27.568	0.738	28.246 — S	1.4
480°	0.9028	20.802		5.465	26.267	0.753	28.209 — S	2.7
500°	0.8965	20.657	0.000315	4.809	25.466	0.778	28.172 — S	3.5
520°	0.8911	20.531		5.025	25.556	0.793	28.185 — S	3.4
540°	0.8856	20.406	0.000270	3.840	24.246	0.813		
560°	0.8815	20.311		4.606	24.917			
580°	0.8767	20.201	0.000205	5.700	25.901			
600°	0.8709	20.067		5.532	25.599			
620°	0.8654	19.940	0.000275	5.555	25.495			
640°	0.8600	19.816		6.521	26.337			
660°	0.8538	19.673	0.000310	8.061	27.734			
680°	0.8463	19.500		10.760	30.260			
700°	0.8365	19.274	0.000375	11.994	31.268			
720°	0.8258	19.027		23.795	42.822			
750°	0.7946*	18.309	0.001040					

Die molekulare Bildungswärme des Chlorsilbers ist von THOMSEN und BERTHELOT bei 18° (C.) übereinstimmend zu 29.4 Cal. bestimmt worden. Um diese Zahl auf höhere Temperaturen umzurechnen, wurden folgende physikalische Daten benutzt.

Die spez. Wärme des Silbers nach LE VERRIER				Die spez. Wärme des Chlorsilbers nach EHRHARDT			
Zwischen	0—260°	. . .	0.0565	Zwischen	16—100°	. . .	0.09109
„	260—660°	. . .	0.0750	„	160—380°	. . .	0.09781

Die spez. Wärme des Chlorsilbers ist bei höheren Temperaturen als 380° nicht bekannt. Hier wurde dieselbe gleich 0.09871 gesetzt, in Wirklichkeit ist sie aber für das flüssige Chlorsilber zweifellos bedeutend größer. Ebenso ist die latente Schmelzwärme des Chlorsilbers nicht bekannt. Von der spez. Wärme des gasförmigen Chlors war schon früher die Rede.

Die Resultate der Umrechnung der THOMSEN-BERTHELOT'schen Bildungswärme des Chlorsilbers auf höhere Temperaturen sind in der Tabelle VI unter Q' verzeichnet. Vergleichen wir diese Bildungswärmen Q' mit denjenigen Q , die sich aus der Polarisierung bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorsilbers berechnen lassen und die zum Vergleich um den Betrag der äußeren Arbeit A (A hier gleich $\frac{RT}{2}$) vermindert werden müssen, so finden wir ganz bedeutende Abweichungen, die 1.4—3.5 Cal. betragen (siehe Tabelle VI). Berücksichtigt man aber, daß die molekulare Schmelzwärme des Chlorsilbers S samt dem Fehler, der durch die Annahme der Konstanz der spez. Wärme des Chlorsilbers über 380° hinaus begangen ist, wenigstens 1.5 Cal. ausmachen, so darf man wohl schließen, daß die Übereinstimmung zwischen den Werten Q und Q' bis auf einige Prozent erreicht ist. Außerdem müßte man berücksichtigen, daß das feste Chlorsilber,¹ wie auch die anderen Halogenverbindungen des Silbers, in verschiedenen Modifikationen existieren. Die BERTHELOT-THOMSEN'sche Bildungswärme bezieht sich wahrscheinlich auf krystallinisches Chlorsilber und wird daher wohl etwas kleiner bezogen auf amorphes oder hornartiges Chlorsilber.

IX. Bromsilber.

Die Ermittlung der Änderungen der freien Energie des geschmolzenen Bromsilbers geschah in der üblichen Weise. Es wurde die bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bromsilbers auftretende Polarisierung in zwei Versuchen verfolgt, die mit einem und demselben Zersetzungsrohr im Schmelzofen ausgeführt wurden. Als Kathode diente in beiden Fällen der Silberstab, als Anode ein Kohlenstab. Im ersten Falle wurde die Zelle vor jeder Galvanometerablesung während 1 Min., im zweiten während 30 Sek. polarisiert. Die

¹ STAS, *Compt. rend.* 73, 998, und *Ann. Chem. Phys.* [5] 3, 289.

dabei angewandte Stromstärke betrug in beiden Fällen 1.5—2.0 Amp. Einige Zahlenwerte sind jeder von den beiden auf diese Weise erhaltenen Messungsreihen entnommen und in der nächsten Tabelle neben einander gestellt.

Wie die Tabelle zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Messungsreihen bis zu 700° befriedigend. Über 700° kommen schon bedeutende Abweichungen vor, was auch bei den früheren Substanzen immer beobachtet wurde.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe		
t	s (Volt)	$\frac{ds}{dt}$	t	s (Volt)	$\frac{ds}{dt}$
430°	0.8195	0.000435	430°	0.8222	0.000600
470°	0.8021	0.000472	470°	0.7982	0.000400
523°	0.7771	0.000444	524°	0.7766	0.000456
580°	0.7518	0.000514	572°	0.7547	0.000412
630°	0.7261	0.000766	629°	0.7312	0.001179
700°	0.6725		714°	0.6310	

Das Bromsilber schmilzt nach CARNELLEY zwischen 422—432°. Es leitet die Elektrizität bis zu 300° hinunter ziemlich gut, unter 300° scheint es nicht mehr zu leiten. Die Zelle läßt sich auch bis zu dieser Temperatur polarisieren, aber man erhält dabei keine regelmäßigen Werte für die Polarisation, da es schwierig ist, einen guten Kontakt zwischen dem festen Elektrolyten und den Elektroden herzustellen.

In der nächstfolgenden Tabelle VII sind die Mittelwerte der Polarisation bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bromsilbers, die sich aus den hier mitgeteilten zwei Messungsreihen berechnen lassen, enthalten. Ebenda sind die aus der Polarisation berechneten freien Bildungsenergien, gebundenen Energien und Bildungswärmen des Bromsilbers bei verschiedenen Temperaturen verzeichnet.

Tabelle VII.

t	ε (Volt)	E (Cal.)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A	Q' (Cal.)	Diff. (Cal.)
440°	0.8129	18.730		7.228	25.958	0.713	25.201	+0.044
			0.000440					
460°	0.8041	18.527		6.756	25.283	0.793	25.173	−0.623
			0.000400					
480°	0.7961	18.343		7.287	25.630	0.753	25.145	−0.857
			0.000420					
500°	0.7877	18.149		8.193	26.342	0.773	25.117	+0.452
			0.000460					
520°	0.7785	17.937		7.674	25.611	0.793	25.089	−0.271
			0.000420					
540°	0.7701	17.744		8.898	26.642	0.813	25.061	+0.768
			0.000475					
560°	0.7606	17.525		8.445	25.970	0.833	25.033	+0.104
			0.000440					
580°	0.7518	17.322		8.451	25.773	0.853	25.005	−0.085
			0.000430					
600°	0.7432	17.124		9.856	26.980	0.873	24.977	+1.130
			0.000490					
620°	0.7334	16.898		11.625	28.523			
			0.000565					
640°	0.7221	16.638		13.358	29.996			
			0.000635					
660°	0.7094	16.345		14.296	30.841			
			0.000665					
680°	0.6961	16.039		27.118	43.157			
			0.001235					
700°	0.6714*	15.470						
			0.005977					
730°	0.4921*	11.338						

Die molekulare Bildungswärme des Bromsilbers beträgt nach THOMSEN bei 18° C. 22.7 Cal., bezogen auf flüssiges Brom. Beziehen wir dieselbe auf gasförmiges Brom, so kommen wir zu der Zahl 22.7 + 3.6 (Verdampfungswärme von 1 g Atom Brom) = 26.3 Cal., welche von der BERTHELOT'schen Zahl (26.7 Cal.) nicht sehr verschieden ist.

Die für die Umrechnung der THOMSEN'schen Bildungswärme auf höhere Temperaturen erforderlichen spez. Wärmen des Silbers und des Broms sind schon früher mitgeteilt. Die spez. Wärme des Bromsilbers ist von REGNAULT zwischen 16—100° zu 0.07391 bestimmt worden. Bei höheren Temperaturen ist dieselbe nicht bekannt. Ebenso ist die latente Schmelzwärme des Bromsilbers nicht bekannt. Bei der hier in Frage kommenden Umrechnung wurde die latente Schmelzwärme des Bromsilbers vernachlässigt und die spez. Wärme desselben zwischen 100—600° gleich 0.07391 gesetzt.

Die auf höhere Temperaturen umgerechneten Bildungswärmen sind in der Tabelle VII unter Q' angegeben. Der Vergleich dieser

mit denjenigen Bildungswärmen Q , die sich aus der Polarisations berechnen lassen, weist von 440—600° eine überraschende Übereinstimmung auf. Die Differenzen $(Q-A)-Q'$, die in der letzten Kolumne der Tabelle in Bruchteilen von 1 Cal. verzeichnet sind, erscheinen sehr klein, indem $(Q-A)$ bald größer, bald kleiner ist, als Q' . Wenn die Polarisationswerte bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bromsilbers richtig bestimmt sind, so muß man aus der guten Übereinstimmung zwischen $(Q-A)$ und Q' schließen, daß die Bildungswärme des Bromsilbers von der Temperatur fast unabhängig ist, sonst müßte eine bedeutende Abweichung stattfinden, bedingt durch den Fehler, der durch die Vernachlässigung der latenten Schmelzwärme des Bromsilbers und die Annahme der Konstanz der spez. Wärme desselben bei der hier in Frage kommenden Umänderung begangen ist. Die aus der Polarisation berechnete Bildungswärme Q ist auch in dem Temperaturintervall 440—600° beinahe konstant, was dadurch bedingt ist, daß der Temperaturkoeffizient der Polarisation $\left(\frac{ds}{dt}\right)$ im erwähnten Temperaturintervall um einen konstanten Wert schwankt. Nimmt man für den Temperaturkoeffizienten in dem Temperaturintervall 440—600° den Mittelwert und berechnet man mit diesem die Bildungswärmen Q bei betreffenden Temperaturen, so erscheint die Bildungswärme absolut konstant.

X. Jodsilber.

Das Jodsilber schmilzt nach CARNELLEY zwischen 527—530°, nach meiner Erfahrung in der Gegend von 550°. Erstarrt leitet es die Elektrizität bis zu 300°. Bei noch tieferen Temperaturen scheint die Leitfähigkeit sehr klein zu sein.

Um die Polarisation, die bei der Elektrolyse des geschmolzenen und festen Jodsilbers¹ auftritt, zu ermitteln, wurde nur eine einzige Messungsreihe in üblicher Weise ausgeführt. Als Kathode diente dabei ein Silberstab, als Anode ein Kohlenstab. Vor jeder Galvanometerablesung wurde der Hauptstrom auf 30—40 Sekunden geschlossen, um die Zelle zu polarisieren. Die Stromstärke betrug dabei 1.5—2.0 Amp. Die Polarisationsmessung wurde bis zu 320° hinunter verfolgt. Obwohl unter 550° der Elektrolyt schon fest war, polarisierte sich die Zelle und die Polarisationswerte liefen

¹ Der Zerfall des Jodsilbers in seine Bestandteile ließ sich beim Erhitzen nicht bemerken.

sich sehr gut bestimmen, im Gegensatz zu den anderen Polarisationszellen mit festen Elektrolyten.

Die auf diese Weise gewonnenen Polarisationswerte samt den daraus berechneten freien Bildungsenergien, gebundenen Energien und Bildungswärmen des Jodsilbers sind in der nächstfolgenden Tabelle VIII angegeben.

Tabelle VIII.

t	e (Volt)	E (Cal.)	$\frac{de}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A	Q' (Cal.)	Diff. (Cal.)
320°	0.6189	14.260	0.000450	6.148	20.408	0.593	17.954	+1.8
350°	0.6054	13.949	0.000460	6.603	20.552	0.623	17.919	+2.0
380°	0.5916	13.631	0.000489	6.605	20.236	0.653	17.884	+1.7
410°	0.5785	13.329	0.000880	5.193	18.522	0.683	17.849	+0.0
430°	0.5719	13.177	0.000283	4.584	17.761	0.703	17.830	-0.8
460°	0.5634	12.981	0.000300	5.067	18.048	0.733	17.791	-0.5
500°	0.5514	12.705	0.000260	4.849	17.554	0.773	17.744	-0.9
530°	0.5436	12.525	0.000280	4.256	16.781	0.803	17.709	-1.7
550°	0.5390	12.419	0.000250	4.741	17.160	0.823	17.686	-1.3
580°	0.5315	12.246	0.000170	3.341	15.587	0.853	17.651	-2.9
620°	0.5247	12.089	0.000187	3.848	15.937			
650°	0.5191	11.961	0.000190	4.041	16.002			
680°	0.5134	11.829	0.000200	4.392	16.221			
710°	0.5074	11.691	0.000420	9.513	21.204			
740°	0.4948	11.401						

Die molekulare Bildungswärme des Jodsilbers beträgt nach THOMSEN bei 18°C. 13.8 Cal., bezogen auf festes Jod. Auf gasförmiges Jod umgerechnet ist dieselbe 18.3 Cal. BERTHELOT¹ hat die molekulare Bildungswärme des Jodsilbers zu 19.2 Cal. bestimmt, bezogen auf gasförmiges Jod. Übrigens schwankt dieselbe in weiten Grenzen für verschiedene allotrope Modifikationen des festen Jodsilbers.² Zum Vergleich mit den aus der Polarisation berechneten Bildungswärmen des Jodsilbers wurde hier die THOMSEN'sche Zahl

¹ *Compt. rend.* (1878) 86, 628.

² Siehe auch BERTHELOT, *Ann. Chem.* [5] 29, 241.

verwendet. Um diese auf höhere Temperaturen umzurechnen, wurde für die spezifische Wärme des Jodsilbers zwischen 16—136° die Zahl 0.05729, zwischen 136—264° die Zahl 0.0577 verwendet, welche beide von BELLATI und ROMANESE herrühren. Bei noch höheren Temperaturen ist die spez. Wärme des Jodsilbers nicht bekannt. Die latente Schmelzwärme des Jodsilbers ist auch bis jetzt noch nicht bestimmt worden. Die spez. Wärmen des Silbers und des Jodes sind schon früher mitgeteilt.

Die von THOMSEN bestimmte Bildungswärme des Jodsilbers, umgerechnet auf höhere Temperaturen (auf 320—580°), ist in der Tabelle VIII unter Q' verzeichnet. Aus dem Vergleich der Bildungswärmen des Jodsilbers Q , welche sich aus der Polarisierung und dem Temperaturkoeffizienten derselben berechnen lassen, vermindert um den Betrag der äußeren Arbeit A , mit den Bildungswärmen Q' ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung. Von 380—320° hinunter sind die Werte $(Q-A)$ um 1.7—2.0 Cal. größer, als die Werte Q' . Wahrscheinlich stellt die Differenz 1.7—2.0 Cal. die Wärmetönung dar, die mit irgend welcher allotropen Umwandlung¹ des Jodsilbers im obigen Temperaturintervall verbunden ist und die bei der Umrechnung der THOMSEN'schen Bildungswärme auf höhere Temperaturen nicht berücksichtigt werden konnte. Wenn jede Aggregatzustandsänderung, sei es der Elektrode, sei es des Elektrolyten, in der Änderung des Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{ds}{dt}\right)$ sich bemerkbar machen muß, so muß es auch jede allotrope Zustandsänderung. Dadurch liefse sich die Steigerung des Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{ds}{dt}\right)$ in dem Temperaturintervalle 410—480° (siehe Tabelle VIII) wohl erklären. Von 380—500° hinauf ist die Übereinstimmung zwischen den Werten $(Q-A)$ und Q' am besten. Der Unterschied beträgt in diesem Temperaturintervalle 0.0—0.9 Cal. Von 500—580° hinauf sind die Werte $(Q-A)$ um 1.7—2.9 Cal. kleiner, als die Werte Q' . Dies erklärt sich gewiß hauptsächlich dadurch, daß bei der Umrechnung der THOMSEN'schen Bildungswärme auf diese Temperaturen die latente Schmelzwärme des Jodsilbers nicht berücksichtigt werden konnte. Dann aber beträgt wahrscheinlich die spez. Wärme des Jodsilbers über 500° hinaus mehr als 0.0577.

¹ Über die allotropen Zustände des Jodsilbers und seine Umwandlungstemperaturen siehe OSTWALD's *Allg. Chemie* (2. Aufl.) 2, 424 (II. Teil).

Bei 550°, also beim Schmelzpunkt des Jodsilbers, berechnet sich die molekulare Bildungswärme desselben Q zu 17.160 Cal., bei 580°, also über dem Schmelzpunkt, zu 15.587. Die Differenz 1.573 Cal. sollte annäherungsweise der molekularen Schmelzwärme des Jodsilbers entsprechen.

XI. Messung von Ketten des Daniell-Typus und Diskussion der erhaltenen Resultate.

Tragen wir die Temperaturen als Abscissen und die entsprechenden Polarisationswerte als Ordinaten ein, so erhalten wir 8 Kurven, die den Verlauf der Änderungen der freien Energie der entsprechenden chemischen Systeme mit der Temperatur darstellen. Diese 8 Kurven sind in Fig. 5 verzeichnet. Alle diese Kurven verlaufen bis zu 600—700° fast geradlinig, der Formel $\epsilon = \frac{Q}{nF} + T \frac{d\epsilon}{dT}$, entsprechend ($\frac{d\epsilon}{dT} = \text{konst.}$). Mit steigender Temperatur (über 600—700° hinaus) krümmen sie sich gegen die Abscissenaxe ($\frac{d\epsilon}{dT} = f(T)$) und desto stärker, je näher man dem Siedepunkt der entsprechenden Substanz kommt. Am stärksten gekrümmt erscheinen die Kurven des Chlorzinks, welches zwischen 730—732° siedet, und des Bromzinks, dessen Siedepunkt zwischen 670—680° liegt. Bis über 700° verlaufen fast geradlinig die Kurven der Halogenverbindungen des Bleis und des Silbers, welche einen bedeutend höheren Siedepunkt besitzen, als die Halogenverbindungen des Zinks.

Angenommen, daß der Verlauf dieser Kurven in der Nähe von 700° und darüber hinaus den tatsächlichen Verlauf der Polarisation bei diesen Temperaturen darstellt, könnte man schließen, daß der Nullpunkt der Polarisation etwas über dem Siedepunkt der hier untersuchten Substanzen liegt. Es ist aber nicht möglich, die Temperatur zu berechnen, bei der dieser wichtige Punkt liegt, da aus den hier mitgeteilten Beobachtungen keine regelmäßige Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten $\frac{d\epsilon}{dT}$ von der Temperatur in der Nähe von 700° und darüber hinaus folgt.

Aus der Figur 5 sieht man, daß die Kurve II in der Gegend von 520° die Kurve III schneidet. Bei dieser Temperatur ist also die Polarisation des Bromzinks gleich derjenigen des Chlorbleis. Aus der Tabelle II finden wir durch Interpolation für die erstere

den Wert 1.228 Volt, für die zweite folgt aus der Tabelle III der Wert 1.229 Volt. Unter 520° ist die Polarisation des Bromzinks größer, als diejenige des Chlorbleis, über 520° ist sie kleiner. Ebenso schneiden sich die Kurven IV (PbBr_2) und VI (AgCl) und (PbJ_2) und VIII (AgJ).

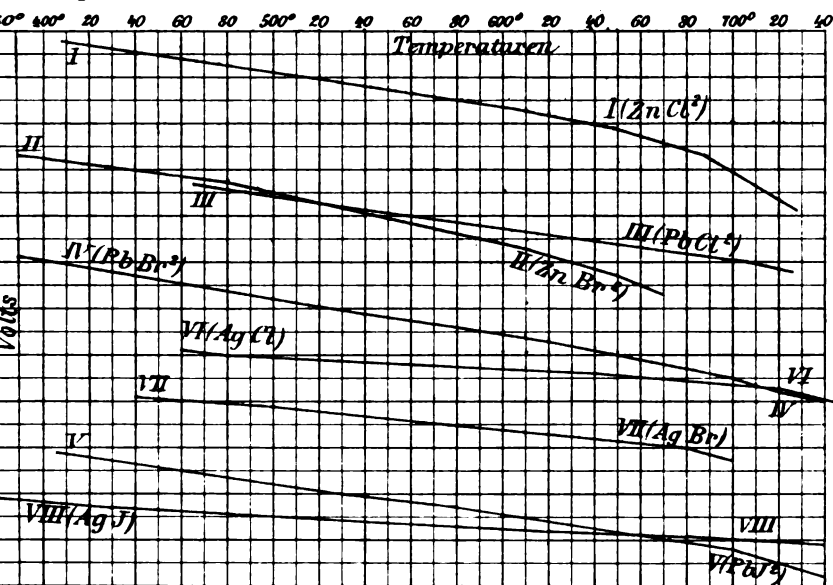
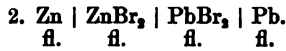
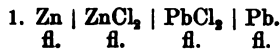


Fig. 5.

Vergleichen wir die Ordinatenabstände zwischen den Kurven I (ZnCl_2) und III (PbCl_2) einerseits und zwischen den Kurven II (ZnBr_2) und IV (PbBr_2) andererseits, so finden wir, daß diese sehr wenig von einander verschieden sind. Die ersteren betragen 0.25—0.26 Volt, die letzteren 0.21—0.23 Volt. Daraus folgt, daß die Änderung der freien Energie, bedingt durch die Substitution zweier elektropositiver Elemente durch einander, beinahe unabhängig davon ist, mit welchem elektronegativen Element diese verbunden sind. Dasselbe gilt auch in Bezug auf die Änderung der freien Energie, bedingt durch die Substitution zweier elektronegativer Elemente durch einander. Denn die Ordinatenabstände zwischen den Kurven I (ZnCl_2) und II (ZnBr_2) betragen 0.25—0.28 Volt, zwischen den Kurven III (PbCl_2) und IV (PbBr_2) 0.22—0.23 Volt, zwischen den Kurven VI (AgCl) und VII (AgBr) 0.11—0.13 Volt, zwischen den Kurven IV (PbBr_2) und V (PbJ_2) 0.40—0.38 Volt und endlich zwischen den Kurven VII (AgBr) und VIII (AgJ) 0.24—0.22 Volt.

In dieser Hinsicht besteht also auch eine Analogie zwischen der Wärmetönung und der Änderung der freien Energie, da die Konstanz der Substitutionswärmen zweier elektropositiver oder elektronegativer Elemente durch einander eine schon alt bekannte Tatsache der Thermochemie bildet.

In Bezug auf die obigen Differenzen war es nun interessant zu untersuchen, ob die galvanischen Elemente, die aus zwei geschmolzenen Elektrolyten mit gleichem Anion zusammengestellt sind, eine elektromotorische Kraft besitzen, die der Differenz der Polarisationen dieser Elektrolyte gleich ist. Es wurden dabei folgende Ketten nach dem Typus des Daniellelementes untersucht.



Um einerseits die Anwendung von Diaphragmen zu vermeiden und andererseits die gegenseitige Diffusion der beiden geschmolzenen Elektrolyte möglichst zu verhindern, wurde bei der Zusammen-

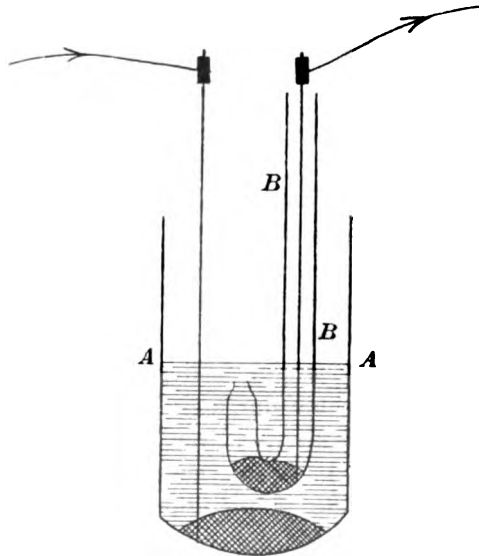


Fig. 6.

stellung dieser Ketten nach dem Vorschlage des Herrn Prof. LORENZ eine Anordnung getroffen, die derjenigen ähnlich ist, die von LASH MILLER in der schon in der Einleitung zitierten Arbeit verwendet

wurde. Es wurden nämlich ein relativ breites cylindrisches Rohr und ein bedeutend engeres, an einem Ende U-förmig gebogenes Rohr — beide aus schwer schmelzbarem Glase — benutzt. Fig. 6 zeigt diese Anordnung.

Das breite Rohr *A* war 26 cm lang und von 2.6 cm innerem Durchmesser. In dieses Rohr kam immer der Elektrolyt mit kleinerem spez. Gewicht hinein. Am Boden desselben befand sich das betreffende Metall. Die Röhre *B* war ca. 35 cm lang und von 0.8 cm innerem Durchmesser. Der kürzere Schenkel dieser Röhre war am Ende etwas verjüngt, um die Berührungsfläche der beiden Elektrolyten möglichst zu vermindern. In diese Röhre wurde immer der Elektrolyt mit größerem spez. Gewicht samt dem betreffenden Metall hineingebracht. Die Röhre *B* wurde nun jedesmal nur so tief in die Röhre *A* hineingetaucht, daß der kürzere Schenkel derselben gerade unter einer dünnen Schicht des leichteren Elektrolyten der Röhre *A* sich befand. Die beiden Elektroden waren aus Kohle und tauchten in die betreffenden Metallreguli. Das Pyrometer befand sich im breiteren Rohr. Das auf diese Weise zusammengestellte Element befand sich in einem Sandbade, welches im Schmelzofen (Fig. 3) erhitzt wurde.

Die Messungen solcher Elemente gestalten sich, wie oben beschrieben. Der Ausschlag am Galvanometer war konstant und konnte kommutiert werden. Aus diesem Grunde darf man die Messresultate wenigstens bis zu 0.01 Volt für genau halten. Die elektromotorischen Kräfte der beiden oben erwähnten Elemente sind neben den entsprechenden Differenzen der Polarisations in den zwei unten folgenden Tabellen angegeben. Das Chlor- und Bromzink befanden sich im breiten Rohr *A* und wurden selbstverständlich elektrolytisch entwässert, ehe sie für die Zusammenstellung der entsprechenden Ketten verwendet wurden.

(Siehe die Tabellen auf folgender Seite.)

In diesen Tabellen sind in der zweiten Kolumne die beobachteten elektromotorischen Kräfte, in der dritten die entsprechenden Polarisationsdifferenzen, die durch Interpolation aus den Tabellen I und III bzw. II und IV gebildet sind, angeführt. Die Temperaturen sind in der ersten Kolumne unter *t* verzeichnet.

Kette 1: Zn ZnCl ₂ PbCl ₂ Pb			Kette 2: Zn ZnBr ₂ PbBr ₂ Pb		
<i>t</i>	<i>s</i> (Volt) beobachtet	<i>s</i> (Volt) berechnet	<i>t</i>	<i>s</i> (Volt) beobachtet	<i>s</i> (Volt) berechnet
367°	0.2383	—			
378°	0.2353	—			
428°	0.2353	—	434°	0.2286	+0.2276
448°	0.2465	—	450°	0.2282	+0.2285
468°	0.2443	0.2599	483°	0.2127	+0.2273
488°	0.2547	0.2611	508°	0.2083	+0.2231
508°	0.2667	0.2625	553°	0.2038	+0.2114
529°	0.2649	0.2631	593°	0.1961	+0.1675
553°	0.2600	0.2668	632°	0.1861	+0.0778*
581°	0.2622	0.2675	663°	0.1640	—0.0087*
618°	0.2465	0.2598	673°	0.1418	—0.0291*
643°	0.2562	0.2472	678°	0.0501*	—
668°	0.2521	0.2334	681°	0.0383*	—
688°	0.2443	0.2137			

Die erste Tabelle zeigt eine ganz gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen elektromotorischen Kraft der Kette: Zn | ZnCl₂ | PbCl₂ | Pb und der Differenz der entsprechenden Polarisationen. Wie man sieht, ist die elektromotorische Kraft dieser Kette beinahe von der Temperatur unabhängig. In einer thermodynamischen Untersuchung der Polarisationserscheinungen hat JAHN¹ darauf hingewiesen, daß bei Schwermetallsalzen starker Sauerstoffsäuren die anodische Polarisation von der Zusammensetzung des Anions unabhängig sein muß. Subtrahiert man die Polarisation der Schwermetallsalze derselben Säure von einander, so heben sich die anodischen Sauerstoffpolarisationen heraus und man erhält die Differenz der kathodischen Polarisationen, d. h. die elektromotorische Kraft der aus den betreffenden Metallen und Lösungen gebildeten Elemente. Die Differenz der Polarisationen zweier dasselbe Anion

¹ Zeitschr. phys. Chem. (1895) 16, 45.

enthaltenden geschmolzenen Salze ist, wie man sieht, ebenfalls gleich der elektromotorischen Kraft der aus diesen und den betreffenden Metallen zusammengestellten Kette. Die anodischen Chlorpolarisationen heben sich also bei geschmolzenem Chlorzink und Chlorblei thatsächlich heraus.

Aus der zweiten Tabelle folgt, daß die Übereinstimmung zwischen der elektromotorischen Kraft der Kette: $\text{Zn} \mid \text{ZnBr}_2 \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Pb}$ und der Differenz der entsprechenden Polarisationen nur zwischen $434\text{—}593^\circ$ befriedigend ist. Über 593° hinaus kommen schon ganz enorme Abweichungen vor, welche wahrscheinlich darauf zurückzuführen sind, daß die bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bromzinks zwischen $590\text{—}670^\circ$ auftretende Polarisation zu niedrig gefunden ist. Die elektromotorische Kraft der Kette $\text{Zn} \mid \text{ZnBr}_2 \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Pb}$ fällt mit steigender Temperatur immer stärker und stärker ab. Bei 681° beträgt sie nur noch 0.038 Volt, welcher Wert übrigens etwas zweifelhaft erscheint, da bei 681° eine heftige Verdampfung des Bromzinks stattfand, wodurch die Messungen stark beeinträchtigt wurden. Dieser Umstand verhinderte auch, den Nullpunkt der elektromotorischen Kraft dieser Kette, also den Gleichgewichtszustand der betreffenden Reaktion zu erreichen.

Die Werte der elektromot. Kraft der Kette: $\text{Zn} \mid \text{ZnBr}_2 \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Pb}$ kann man nach dem Verfahren von JAHN¹ dazu benutzen, um die richtigeren Werte der Polarisation bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bromzinks zwischen $590\text{—}670^\circ$ zu erhalten. Angenommen, daß die Polarisation des Brombleis im obigen Temperaturintervalle bis auf 0.02—0.03 Volt genau gemessen ist, welche Annahme erstens aus der befriedigenden Übereinstimmung der Messungen mit der v. HELMHOLTZ'schen Formel, zweitens aus dem ganzen Gange der Messungen berechtigt erscheint, braucht man nur zu den Polarisationen des Brombleis zwischen $590\text{—}670^\circ$ die in diesem Temperaturintervall beobachteten Werte der elektromotorischen Kraft der Kette: $\text{Zn} \mid \text{ZnBr}_2 \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Pb}$ zu addieren, um bis auf einige Hunderstel Volt richtige Werte der Polarisation des Bromzinks zu erhalten. Die auf diese Weise erhaltenen Polarisationswerte sind samt den entsprechenden Temperaturkoeffizienten in der folgenden Tabelle angegeben.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 26, 385.

t	e (Volt)	$\frac{ds}{dt}$
580°	1.1585	0.001057
610°	1.1288	
630°	1.1040	0.001140
650°	1.0734	0.001530
670°	1.0303	0.002155

Diese Werte für Polarisation des Bromzinks und den Temperaturkoeffizienten derselben sind anstatt derjenigen zu verwenden, die in der Tabelle II mit Sternchen (*) versehen sind. Mit Hilfe dieser Werte ist auch der zwischen 580—670° liegende Teil der Kurve II (ZnBr_2) aufgezeichnet. Da die Werte der elektromotorischen Kraft der Kette: $\text{Zn} | \text{ZnBr}_2 | \text{PbBr}_2 | \text{Pb}$ zwischen 430—590° ungefähr mit den entsprechenden Polarisationsdifferenzen stimmen, so darf man wohl daraus schließen, daß die Polarisation des Bromzinks in diesem Temperaturintervall richtig gemessen ist.¹

Zum Schluß dieser Abhandlung seien noch die Temperaturkoeffizienten und die Wärmetönungen besprochen. Beim Vergleich der Temperaturkoeffizienten der hier untersuchten Halogenverbindungen stellt es sich heraus, daß diese für alle gleichwertigen Verbindungen sehr wenig von einander verschieden sind. Dabei erscheinen die Temperaturkoeffizienten der Bromide etwas größer, als diejenigen der Chloride. Am kleinsten sind die Temperaturkoeffizienten der Jodide. Außerdem erscheinen die Temperaturkoeffizienten der zweiwertigen Verbindungen beinahe doppelt so groß, wie die Temperaturkoeffizienten der einwertigen Verbindungen. Dies soll die folgende Tabelle, in der die Temperaturkoeffizienten neben einander angeführt sind, versinnlichen.

Diese Tabelle zeigt, daß die Temperaturkoeffizienten des Chlorzinks und des Chlorbleis zwischen 400—580° beinahe identisch sind. Über 580° wächst der Temperaturkoeffizient des Chlorzinks mit steigender Temperatur bedeutend rascher an, als der Temperaturkoeffizient des Chlorbleis.

¹ Aus demselben Grunde dürfen die Polarisationswerte des Chlorzinks zwischen 628—688° als richtig angenommen werden, obwohl diese in der Tabelle I mit Sternchen versehen sind.

Die Temperaturkoeffizienten der Jodide		Die Temperaturkoeffizienten der Bromide				Die Temperaturkoeffizienten der Chloride		
PbJ ₂	AgJ	ZnBr ₂	PbBr ₂	AgBr	ZnCl ₂	PbCl ₂	AgCl	
0.00044 (380°)	0.00044 (380°)	0.00061 (390°)	0.00078 (390°)		0.00074 (408°)			
0.00067 (406°)	0.00088 (410°)	0.00067 (410°)	0.00072 (410°)		0.00078 (448°)			
0.00056 (430°)	0.00028 (430°)	0.00088 (440°)	0.00084 (430°)	0.00044 (430°)	0.00075 (468°)	0.00081 (466°)	0.00089 (460°)	
0.00066 (450°)	0.00080 (460°)	0.00090 (460°)	0.00089 (450°)	0.00040 (450°)	0.00073 (488°)		0.00081 (480°)	
		0.00098 (480°)	0.00078 (474°)	0.00042 (480°)	0.00068 (508°)	0.00069 (506°)	0.00027 (500°)	
		0.00100 (500°)	0.00079 (502°)	0.00046 (500°)			0.00027 (520°)	
0.00077 (530°)	0.00026 (530°)	0.00110 (530°)	0.00079 (540°)	0.00042 (520°)	0.00074 (568°)	0.00067 (546°)		
0.00069 (550°)	0.00025 (550°)	0.00110 (580°)	0.00088 (580°)	0.00043 (580°)	0.00081 (588°)	0.00066 (566°)		
0.00066 (580°)	0.00017 (580°)	0.00153 (630°)	0.00089 (620°)	0.00049 (600°)	0.00110 (608°)	0.00068 (586°)	0.00029 (580°)	
0.00073 (610°)	0.00019 (620°)				0.00127 (648°)	0.00064 (606°)	0.00028 (600°)	
						0.00069 (646°)	0.00031 (640°)	
0.00069 (660°)	0.00019 (650°)	0.00215 (650°)	0.00091 (650°)	0.00066 (660°)	0.00182 (668°)	0.00083 (666°)	0.00088 (660°)	
0.00060 (700°)	0.00020 (680°)		0.00097 (680°)	0.00128 (680°)	0.00280 (688°)	0.00092 (686°)	0.00049 (680°)	
					0.00310 (708°)	0.00098 (706°)	0.00053 (700°)	
							0.00104 (720°)	

Die jedem Wert des Temperaturkoeffizienten zugehörige Temperatur ist in dieser Tabelle in Klammern angegeben.

Der Temperaturkoeffizient des Chlorsilbers bildet dagegen bei nahe die Hälfte von dem Temperaturkoeffizienten des Chlorbleis in dem ganzen Temperaturintervall 460—720°. Ein ähnliches Verhalten weisen auch die Temperaturkoeffizienten der Bromide auf. Von 390—480° stimmen die Temperaturkoeffizienten des Bromzinks und des Brombleis ungefähr überein. Von 480—650° steigt der Temperaturkoeffizient des ersteren mit steigender Temperatur ziemlich rasch an, der Temperaturkoeffizient des zweiten ziemlich langsam. Der Temperaturkoeffizient des Bromsilbers ist wiederum ungefähr der Hälfte des Temperaturkoeffizienten des Brombleis (von 440—600° gleich. Dasselbe finden wir beim Vergleich der Temperaturkoeffizienten des Jodbleis und des Jodsilbers. Übrigens betragen von 530 bis 710° die Temperaturkoeffizienten des Jodsilbers bedeutend weniger als die Hälfte von den Temperaturkoeffizienten des Jodbleis. Die letzteren sind aber ganz sicher zu groß gefunden, was schon oben betont wurde.

Kürzlich ist eine Abhandlung von BODLÄNDER¹ erschienen, in welcher der Versuch gemacht wird, den Zusammenhang zwischen der Bildungswärme und der Löslichkeit der Elektrolyte festzustellen. BODLÄNDER berechnet nämlich die Löslichkeit eines Elektrolyten aus seiner Zersetzungsspannung, indem er die bekannte NERNST'sche Potentialformel zur Hilfe nimmt. Wenn die aus der Zersetzungsspannung berechnete Löslichkeit mit der thatsächlich beobachteten übereinstimmt, so ist die freie Bildungsenergie des betreffenden Elektrolyten nicht von seiner Bildungswärme verschieden. Wenn zwischen der berechneten und beobachteten Löslichkeit Differenzen vorkommen, so führt BODLÄNDER diese auf den Temperaturkoeffizienten zurück, welchen er auch für einige Jodide berechnet. Aus seinen Untersuchungen zieht BODLÄNDER den Schluss, dass die Bromide einen größeren Temperaturkoeffizienten besitzen müssen als die Chloride. Der kleinste Temperaturkoeffizient soll den Jodiden zukommen. Diesen Schluss BODLÄNDERS, der sich auf die Temperaturkoeffizienten bei gewöhnlicher Temperatur bezieht, kann man auch auf die Temperaturkoeffizienten bei hohen Temperaturen übertragen.²

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 27, 55.

² Ich führe die von BODLÄNDER berechneten Werte des Temperaturkoeffizienten für Jodblei und Jodsilber nicht an, da diese sich auf gewöhnliche Temperatur beziehen und mit den meinigen nicht ohne weiteres vergleichbar sind.

Im Sinne der v. HELMHOLTZ'schen Theorie ist der Temperaturkoeffizient $\frac{ds}{dt} = -S$, wenn S die Entropie der betreffenden chemischen Verbindung bzw. des chemischen Systems bedeutet. Aus der eben erörterten Tabelle folgt, daß die Entropie eines chemischen Systems oder einer chemischen Verbindung in einer innigen Beziehung zu der Konstitution derselben zu stehen scheint. Man dürfte annehmen, daß in jenem Temperaturintervalle, wo die Entropie der zwei- bzw. einwertigen Chloride, Bromide oder Jodide die gleiche ist, diese Verbindungen nicht nur chemisch, sondern auch physikalisch ähnlich konstituiert sind. Außerdem ist die Entropie für eine n -wertige Verbindung gleich $n.S$, wenn dieselbe für eine entsprechend konstituierte einwertige Verbindung gleich S ist.

Bei den Lösungen treffen wir ähnliche Verhältnisse. Die folgenden Zahlen zeigen das.

Die von JAHN¹ bestimmten Temperaturkoeffizienten der Polarisationszellen, die aus zwei Platinelektroden und $\frac{1}{2}$ -norm. Lösungen der angegebenen Elektrolyse bestanden.

1. ZnSO_4	—0.0035
2. CuSO_4	—0.0038
3. CdSO_4	—0.0038
4. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	—0.0035
5. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	—0.0035
6. AgNO_3	—0.0028

Die Temperaturkoeffizienten des Zinkpotentials in folgenden $\frac{1}{2}$ -norm. Lösungen.²

1. ZnCl_2	0.00056
2. ZnBr_2	0.00068
3. ZnJ_2	0.00060

Endlich seien die Temperaturkoeffizienten³ der Einzelpotentiale der folgenden Metalle angeführt. Der Temperaturkoeffizient des Eisens (dreiwertig) beträgt —0.00127, des Cadmiums —0.00064, des Quecksilbers (einwertig) —0.00038. Die letzten Zahlen zeigen, daß der Temperaturkoeffizient des Eisens fast dreimal so groß, derjenige des Cadmiums fast zweimal so groß ist als der Temperaturkoeffizient des einwertigen Quecksilbers.

Die hier angeführten Temperaturkoeffizienten beziehen sich auf $\frac{1}{2}$ -norm. Lösungen solcher Elektrolyte, die bei dieser Verdünnung etwa vollständig elektrolytisch dissoziiert und insofern gleich konstituiert sind. Ob aber aus der Gleichheit des Temperatur-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 26, 385.

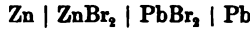
² Diese Zahlen sind dem OSTWALD'schen Lehrbuch (2. Aufl. Bd. II) entnommen.

³ Ebendasselbst.

koëffizienten zweier geschmolzener Elektrolyte auf die Gleichheit des Dissoziationsgrades derselben in dem betreffenden Temperaturintervalle geschlossen werden darf, kann nicht aus den in dieser Arbeit erörterten Messungen entschieden werden, obwohl aus der Übereinstimmung zwischen den Werten der elektromotorischen Kraft der Kette:



bezw. der Kette:



und den entsprechenden Polarisationsdifferenzen dieser Schlufs in Bezug auf Chlorzink und Chlorblei bezw. Bromzink und Bromblei vielleicht möglich ist.

Tragen wir die oben angeführten Werte des Temperaturkoëffizienten als Ordinaten und die entsprechenden Temperaturen als Abscissen auf, so erhalten wir drei zusammengehörige Kurvensysteme die den Verlauf des Temperaturkoëffizienten mit der Temperatur zeigen. Diese Kurven sind in der Fig. 7 angegeben.

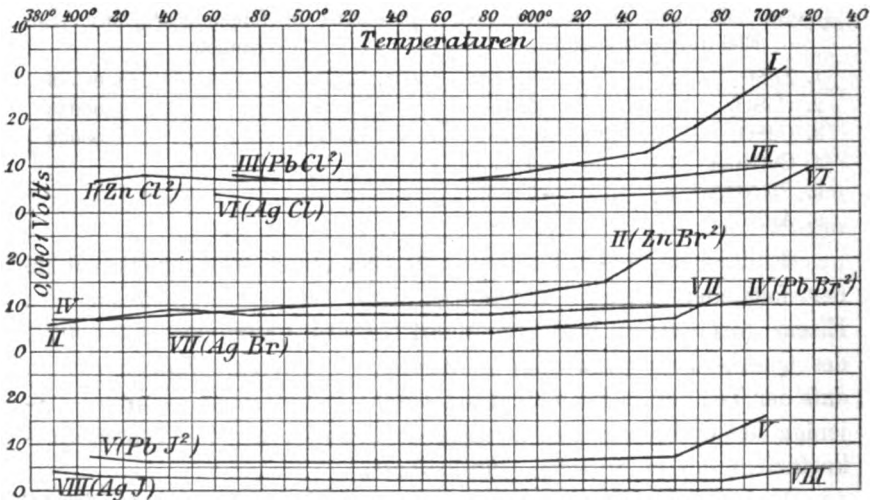


Fig. 7.

Da nach v. HELMHOLTZ $\frac{dQ}{dT} = -T \frac{d^2\varepsilon}{dT^2} = T \frac{dS}{dT}$ (diese Relation ergibt sich durch Differentiation der Gleichung $Q = \varepsilon - T \frac{d\varepsilon}{dT}$ nach T) ist, so kann man aus diesen Kurven auch den Verlauf der Bildungswärmen der entsprechenden Halogenide mit der Temperatur herauslesen. Zwischen 400—450° weisen manche von diesen Kurven

Knicke auf, die sich teilweise auf Aggregatzustandsänderungen der Metallelektrode oder des Elektrolyten, teilweise auf Beobachtungsfehler zurückführen lassen. Betrachten wir die Kurve I (Fig. 7), die den Verlauf des Temperaturkoeffizienten des Chlorzinks mit steigender Temperatur darstellt, so sehen wir, daß diese von 420 bis 570° der Abscissenaxe parallel verläuft. Somit ist in diesem Temperaturintervall $-\frac{d^2s}{dT^2} = \frac{dS}{dT} = 0$, also $-\frac{ds}{dT} = S = \text{konst.}$ und $\frac{dQ}{dT} = 0$. Mit anderen Worten, es ist die Bildungswärme des Chlorzinks in diesem Temperaturintervall konstant. Würde für die Berechnung der Bildungswärmen des Chlorzinks in diesem Temperaturintervalle für den Temperaturkoeffizienten der Mittelwert $= -0.0007$ benutzt, so würden diese numerisch gleich. Die in der Tabelle I unter Q angeführten Bildungswärmen weisen zwar keinen einseitigen Gang mit steigender Temperatur auf, aber der numerische Wert derselben schwankt etwas in dem erwähnten Temperaturintervall.

Aus der Kurve III (PbCl_2) können wir herauslesen, daß die Bildungswärme des Chlorbleis zwischen 466—646° konstant ist. Ungefähr in demselben Temperaturintervalle ist die Bildungswärme des Chlorsilbers konstant, wie die Kurve VI (AgCl) zeigt. Die Kurve II (ZnBr_2) zeigt, daß der Temperaturkoeffizient des Bromzinks mit steigender Temperatur auf der ganzen Strecke 390—670° numerisch wächst. In diesem Falle ist also $-\frac{d^2s}{dT^2} > 0$, d. h. die Bildungswärme des Bromzinks steigt mit steigender Temperatur. Die Kurve des Temperaturkoeffizienten des Brombleis (IV) verläuft von 450—600° der Abscissenaxe parallel, ebenso die Kurve des Temperaturkoeffizienten des Bromsilbers (VII). In diesem Temperaturintervall sind also die Bildungswärmen des Brombleis und des Bromsilbers konstant. Die Bildungswärme des Jodbleis steigt etwas mit steigender Temperatur zwischen 420—660°, diejenige des Jodsilbers fällt, wie die Kurven V und VIII zeigen.

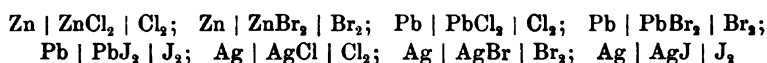
In der Nähe von 600° und darüber hinaus krümmen sich alle Kurven des Temperaturkoeffizienten mehr oder weniger nach aufwärts. Die zweite Ableitung der Polarisierung nach T , d. h. $-\frac{d^2s}{dT^2}$, hat für jede Substanz einen positiven Wert, da $-\frac{ds}{dT}$ immer auf größere Werte hinaufsteigt, und die Bildungswärmen Q sind nicht mehr

konstant; sondern steigen sehr stark mit steigender Temperatur. In der Gegend von 650—690° hat sich Q für Chlorzink und Bromzink beinahe verdoppelt und die gebundene Energie $-n \cdot F \cdot T \frac{d\varepsilon}{dT} = n \cdot F \cdot T \cdot S = G$ bildet in der Gegend von 700° für alle Substanzen, Jodsilber ausgenommen, fast die Hälfte von der Gesamtenergie (siehe Tabellen I—VIII).

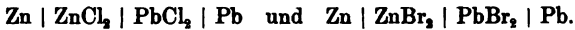
Die hier in Frage kommenden großen Werte des Temperaturkoeffizienten sind nicht ganz sicher, wie schon oftmals betont wurde. Es ist wahrscheinlich, daß bei diesen Temperaturen und bei der hier angewandten Versuchsanordnung die chemischen Prozesse nicht mehr reversibel verliefen. Dadurch konnte die freie Energie teilweise in lebendige Kraft und diese in Wärme übergehen, was zu einem Anwachsen der gebundenen Energie auf Kosten der freien Energie führen konnte. Da übrigens bei allen hier untersuchten Polarisationszellen mit steigender Temperatur der Nullwert der Polarisation, also der Gleichgewichtszustand der betreffenden chemischen Reaktion erreicht werden muß, so ist die Steigerung des Temperaturkoeffizienten bzw. der Entropie nicht ausgeschlossen, da die Hauptforderung der Thermodynamik in Bezug auf den Gleichgewichtszustand dahin lautet, daß die Entropie dann ihr Maximum erreichen muß. Der Gleichgewichtszustand würde sich hier durch die Gleichheit der gebundenen Energie und der Gesamtenergie auszeichnen (wenn $Q = -n \cdot F \cdot T \frac{d\varepsilon}{dT}$, so ist $\varepsilon = 0$). Von diesem Temperaturpunkt an können die Arbeitsleistungen bei der Temperatursteigerung nur auf Kosten der äußeren Wärme, wie bei Gasen, erfolgen. Es ist wahrscheinlich, daß der Nullwert der Polarisation bei einer Temperatur liegt, wo die Substanzen schon in beträchtlichem Grade in ihre Bestandteile zerfallen sind. Somit würde der mit der Temperatur ansteigende Wert der Entropie der hier untersuchten Substanzen auf die zunehmende Vergasung bzw. Dissoziation derselben zurückzuführen sein.

Zum Schluß seien die Resultate der vorstehenden Arbeit zusammengefaßt:

1. Zur Untersuchung kamen die folgenden Ketten in geschmolzenem Zustande zwischen ca. 400—800°:



und ferner die vom Typus des Daniellelementes:



2. Als das Hauptergebnis darf die Bestätigung der Formel von v. HELMHOLTZ bei jenen Substanzen angesehen werden und bei jenen Temperaturen, wo die entsprechenden physikalischen Daten bekannt sind, um den Vergleich, der aus den galvanometrischen Messungen berechneten Bildungswärmen mit denjenigen, die sich aus kalorimetrischen Messungen ergeben, ausführen zu können.

3. Ferner folgt aus den hier erörterten Messungen eine regelmäßige Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten bzw. der Entropie und der chemischen und physikalischen Zusammensetzung der Halogenverbindungen der Schwermetalle, was auch dem in Lösungen aufgedeckten Verhalten entspricht.

4. In thermochemischer Hinsicht sei ferner bemerkt, daß nunmehr die Bildungswärmen der oben angeführten Halogenverbindungen bei den Temperaturen zwischen 400 und 800° gemessen sind, während dieselben bisher nur durch Umrechnung aus den vorhandenen thermochemischen Daten, die sich meist auf 18° beziehen, zu gewinnen waren.

5. Dasselbe gilt auch für die freien und gebundenen Energien resp. für die Entropien, und aus dem Gange der letzteren war es möglich, die Schmelzwärmen von Zink, von Bleichlorid und Bleibromid zu schätzen.

6. Temperaturkoeffizienten und Bildungswärmen der untersuchten pyrochemischen Reaktionen erwiesen sich innerhalb gewisser Temperaturintervalle als konstant.

7. Endlich dürfte die Kenntnis der Größe der bei diesen Ketten auftretenden Polarisationen in qualitativer und technischer Hinsicht Interesse bieten.

In den bezeichneten Ketten geht der Strom vom Metall zu der Halogenelektrode. Anoden aus Kohle können die Rolle von Gas-elektroden übernehmen, etwa so, wie das plattinierte Platin in Lösung.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1897/98 und Sommersemester 1898 im elektrochemischen Laboratorium des eidgen. Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. RICHARD LORENZ, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit und die liebenswürdige Unterstützung während der Ausführung derselben. Für manchen guten Rat und Hilfe bin ich auch seinen Assistenten, den Herren R. MALMSTRÖM und OSKAR WEBER, Dank schuldig.

Zürich, Elektrochemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

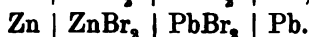
Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1898.

Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle.

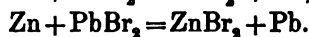
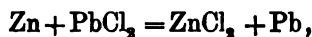
Von

RICHARD LORENZ.

Über den vorliegenden Gegenstand hat Herr V. CZEPINSKI in meinem Laboratorium Untersuchungen angestellt, und es ist ihm gelungen, die thermochemischen Daten einer Reihe pyrochemischer Reaktionen mit den entsprechenden elektrochemischen zu verknüpfen, die sich ergeben, wenn man derartige Reaktionen elektromotorisch wirksam verlaufen läßt. Ausser den einfachen Ketten, wie z. B. die Kombination: $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{Cl}_2$ u. a., gelangten noch solche vom Typus des Daniellelementes zur Messung, insbesondere



Beide natürlich in geschmolzenem Zustande. Die Ketten entsprechen den pyrochemischen Reaktionen:



Es ist höchst interessant zu beobachten, daß insbesondere die erstere Kette, wie das Daniellelement, keinen Temperaturkoeffizienten besitzt, während er bei der zweiten nur sehr gering ist. Für diese Ketten gilt die W. THOMSON'sche Regel; die elektromotorische Kraft derselben läßt sich aus der Wärmetönung nach der Gleichung

$$\varepsilon = \frac{Q}{nF}$$

berechnen.

Es ist verlockend, versuchsweise diese Reaktionen vom Standpunkte der Ionentheorie aus zu betrachten. Ohne weiteres das, was für verdünnte Lösungen gilt, hierher zu übertragen, ist natürlich

nicht angängig, denn die Konzentration der in Betracht kommenden Stoffe ist nicht bekannt, und außerdem gelten hier wohl nicht die Gasgesetze.

Die elektromotorische Kraft der Kette $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{Pb}$ erweist sich über ein ungemein großes Temperaturintervall einfach als die Differenz der beiden Ketten $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{Cl}$ und $\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{Cl}_2$, und zwar ist diese Übereinstimmung eine fast vollkommene, wie die folgende Tabelle zeigt:

Temp.	ε	ε_1	Δ
468°	0.2448	0.2599	−0.0156
488°	0.2547	0.2611	−0.0064
508°	0.2667	0.2625	+0.0042
529°	0.2649	0.2631	+0.0018
553°	0.2600	0.2668	−0.0068
581°	0.2622	0.2675	−0.0053
618°	0.2465	0.2598	−0.0133
643°	0.2562	0.2472	+0.0090
668°	0.2521	0.2334	+0.0187
688°	0.2443	0.2137	+0.0306
Mittel:	0.2552	0.2535	

Es bedeutet ε die elektromotorische Kraft der Daniellkette, ε_1 die Differenz der beiden einfachen Kombinationen und $\Delta = \varepsilon - \varepsilon_1$. Die Differenzen selbst liegen um Null herum und das Mittel aus denselben (+0.00169) fällt in die Beobachtungsfehler. Die mithin vorhandene Übereinstimmung erstreckt sich auf das ganze Temperaturintervall von fast 300 Graden. Würde man auf diese Ketten die Formel von NERNST

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P}{p}$$

anwenden, so kämen wir zu dem Schluss, daß die Konzentrationen des Zinkchlorids und des Bleichlorids, bezw. ihrer Ionen, dieselben sein müßte, wenn wir die Flüssigkeitskette, die bei der Berührung zwischen Zinkchlorid und Bleichlorid entsteht, vernachlässigen dürfen. Wenn hingegen die Konzentrationen in den beiden geschmolzenen Salzen nicht die gleiche und die Flüssigkeitskette nicht zu vernachlässigen ist, so würde diese den Thatsachen gemäß gerade den Wert

$$\pi = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

annehmen müssen. Hier bedeutet π die elektromotorische Kraft der Flüssigkeitskette $\text{ZnCl}_2 \mid \text{PbCl}_2$, p_1 und p_2 die Konzentrationen der Metallionen in den beiden geschmolzenen Chloriden.

Eine ähnliche Betrachtung gilt nun auch für die Kette $\text{Zn} \mid \text{ZnBr}_2 \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Pb}$ und für die Differenzen der Ketten $\text{Zn} \mid \text{ZnBr}_2 \mid \text{Br}_2$ und $\text{Pb} \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Br}_2$. Zu bemerken ist, daß diese über kein so großes Temperaturintervall konstant sind, doch sind es immerhin 200 Grade, während welchen es der Fall ist. Dies zeigt die folgende Tabelle:

Temp.	ϵ	ϵ_1	Δ
434°	0.2286	0.2276	+0.0010
450°	0.2282	0.2285	-0.0003
483°	0.2127	0.2273	-0.0146
508°	0.2083	0.2231	-0.0148
553°	0.2038	0.2114	-0.0076
593°	0.1961	0.1675	+0.0286
Mittel:	0.21295	0.21428	

Die Abweichungen liegen um Null herum und die mittlere Abweichung (-0.00128) fällt in die Beobachtungsfehler. Dieselben Schlüsse wie oben sind also möglich. Diese Ketten zeigen einen (wenn auch kleinen) Temperaturkoeffizienten, so daß der Mittelwert aus obigen Beobachtungen nur noch einen orientierenden Sinn haben kann.

Wenn man die Flüssigkeitskette vernachlässigt, müßte dann Zinkbromid und Bleibromid ebenfalls bei diesen Temperaturen die gleiche Ionenkonzentration besitzen. In letzterem Falle müßten aber die elektromotorischen Kräfte der beiden nach dem Typus des Daniellelementes kombinierten Ketten nur noch abhängig sein von dem Verhältnis der Lösungsdrucke von Zink und Blei. Setzt man voraus, daß diese Lösungsdrucke bei gleicher Temperatur konstant und unabhängig von dem Medium, in welchem sie zum Ausdruck kommen, sind, dann müßten die elektromotorischen Kräfte dieser beiden Ketten die gleichen sein. Dies ist nun keineswegs der Fall, vielmehr beträgt ihre Differenz im Mittel 0.04224. Wenn wir umgekehrt die Ionenkonzentrationen in den entsprechenden Salzen nicht als gleich ansehen und bezüglich des Wertes der Flüssigkeitsketten den erwähnten Thatsachen Rechnung tragen, so käme für diese Differenz (a)

$$a = \frac{RT}{2} \left(\ln \cdot \frac{p_{\text{Zn}} \cdot p'_{\text{Pb}}}{p'_{\text{Zn}} \cdot p_{\text{Pb}}} \right).$$

Hier bedeuten p_{Zn} , p_{Pb} die Konzentrationen der Metallionen in den Chloriden, p'_{Zn} , p'_{Pb} in den Bromiden. Unter Berücksichtigung der Möglichkeit der Auswertung des Wertes der Flüssigkeitskette infolge der Konstanz der Differenzen, würde man nämlich die Formel einer derartigen pyrochemischen Daniellkette

$$\begin{aligned} &\text{nicht} \quad -\frac{R'T}{2} \left(\ln \frac{P_{Zn}}{P_{Pb}} - \ln \frac{p_{Zn}}{p_{Pb}} \right) + \pi, \\ &\text{sondern} \quad \frac{RT}{2} \left(\ln \frac{P_{Zn}}{P_{Pb}} + \ln \frac{p_{Zn}}{p_{Pb}} \right) \end{aligned}$$

zu schreiben haben, woraus sich obiger Wert für a ergibt.

Ferner erweist es sich als nützlich, die Gleichung von VAN'T HOFF

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$$

anzuwenden. Die elektromotorisch gemessene Bildungswärme der untersuchten Reaktionen zeigt sich innerhalb nicht unbedeutender Temperaturintervalle als konstant und die Gleichung läßt sich also dann integrieren.

Ich führe im folgenden die Tabellen der konstanten Bildungswärmen an, wie sie sich aus den Beobachtungen von V. CZEPINSKI ergeben.

ZnCl₂.

t	428	448	468	488	508	528	568	588	608
$\frac{ds}{dt}$	0.000	820	780	750	730	680	548	745	810
s	1.5617	—	—	—	—	—	—	1.4497	—

Mittlerer Temperaturkoeffizient zwischen 428 und 608° = 0.000734:

Wärmetönung bei 428° = 95673 cal.

„ „ 608° = 95422 „

Mittlere Wärmetönung zwischen 428 und 608° = 95547 cal.

PbCl₂.

t	466	506	526	546	566	586	606	626	646	666	686	706
$\frac{ds}{dt}$	0.000	810	695	720	670	655	685	640	610	695	830	725
s	1.2714	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0965

Mittlerer Temperaturkoeffizient zwischen 466 und 706° = 0.000716:

Wärmetönung bei 466° = 82970 cal.

„ „ 706° = 82169 „

Mittlere Wärmetönung zwischen 466 und 706° = 82569 cal.

AgCl.

t	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
$\frac{ds}{dt}$	0.000	315	270	275	205	240	290	275	270	310	375
s	0.9028	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.8463

Mittlerer Temperaturkoeffizient zwischen 480 und 680° = 0.0002825:

Wärmetönung bei 480° = 25702 cal.

„ „ 680° = 25702 „

Mittlere Wärmetönung zwischen 480 und 680° = 25702 cal.

AgBr.

t	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620
$\frac{ds}{dt}$	0.000	440	400	420	460	420	475	440	430	490
s	0.8129	—	—	—	—	—	—	—	—	0.7334

Mittlerer Temperaturkoeffizient zwischen 440 und 620° = 0.000442:

Wärmetönung bei 440° = 25990 cal.

„ „ 620° = 25993 „

Mittlere Wärmetönung zwischen 440 und 620° = 25991 cal.

PbBr₂.

t	430	452	474	502	540	580	620	650
$\frac{ds}{dt}$	0.000	845	886	782	792	790	828	890
s	1.0816	—	—	—	—	—	—	0.9001.

Mittlerer Temperaturkoeffizient zwischen 430 und 650° = 0.000830:

Wärmetönung bei 430° = 76731 cal.

„ „ 650° = 75634 „

Mittlere Wärmetönung zwischen 450 und 650° = 76182 cal.

Die Reaktionen, um die es sich hier handelt, bestehen in der Vereinigung von Metall und Halogen zu geschmolzenem Halogenmetall, gemäß der Gleichung

$$a + b = g,$$

in der a das Metall, b das Halogen und g das Halogenmetall bedeutet. Wenn sich in dieser Gleichung der Umsatz von links nach rechts vollzieht, so lautet die Gleichung der Reaktionsisotherme

$$A = RT \ln \frac{C_1 C_2}{C} + RT \ln \frac{c}{c_1 c_2},$$

in der C_1, C_2, C die Konzentrationen der Stoffe a, b, g im reagierenden Zustande und c_1, c_2, c diejenigen im Gleichgewicht und A die freie Energie bedeuten, oder es bedeutet dies für den Gleichgewichtszustand

$$\frac{c}{c_1 c_2} = K,$$

und für die Gleichung der Reaktionsisochore

$$\frac{d \ln \frac{c}{c_1 c_2}}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}.$$

Hieraus läßt sich $\ln \frac{K_2}{K_1}$ durch Integration berechnen, wo K_2 und K_1 die Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen bedeuten.

Von den an obigen Beispielen durchgeführten Berechnungen seien diejenigen angeführt, die sich auf das betreffende ganze und halbe Temperaturintervall beziehen.

ZnCl₂.

$$\frac{K_{428}}{K_{588}} = 10^{5.52} \quad \frac{K_{428}}{K_{508}} = 10^{3.0}.$$

PbCl₂.

$$\frac{K_{428}}{K_{588}} = 10^{5.19} \quad \frac{K_{428}}{K_{508}} = 10^{2.9}.$$

AgCl.

$$\frac{K_{480}}{K_{680}} = 10^{1.56} \quad \frac{K_{480}}{K_{580}} = 10^{0.87}.$$

AgBr.

$$\frac{K_{440}}{K_{680}} = 10^{1.6} \quad \frac{K_{440}}{K_{580}} = 10^{0.89}.$$

PbBr₂.

$$\frac{K_{430}}{K_{680}} = 10^{5.6} \quad \frac{K_{430}}{K_{540}} = 10^{3.19}.$$

Wie man sieht, ist stets das Verhältniß der Dissoziationskonstanten im ganzen Temperaturintervall größer, als dasjenige im halben. In Gleichgewichten geschrieben ist also das Gleichgewichtsverhältniß z. B.

$$\frac{\left(\frac{c}{c_1 c_2} \right)_{428}}{\left(\frac{c}{c_1 c_2} \right)_{588}} > \frac{\left(\frac{c}{c_1 c_2} \right)_{428}}{\left(\frac{c}{c_1 c_2} \right)_{508}},$$

Mithin ist:
$$\left(\frac{c}{c_1 c_2}\right)_{598} < \left(\frac{c}{c_1 c_2}\right)_{508},$$

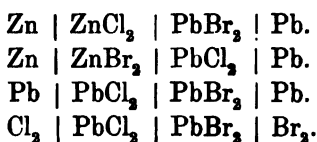
oder:
$$c_{598} < c_{508} \text{ und } (c_1 c_2)_{598} > (c_1 c_2)_{508}.$$

Der Gleichgewichtszustand verschiebt sich also in der Richtung vom entstandenen Stoffe zu den reagierenden Bestandteilen mit steigender Temperatur.

Sehr bemerkenswert ist ferner, daß bei Salzen vom gleichen Typus, wie ZnCl_2 , PbCl_2 und PbBr_2 und andererseits AgCl und AgBr die Gleichgewichtsverschiebung im gleichen Temperaturintervall immer nahezu die gleiche ist, die betreffende Dissoziation schreitet also bei diesen Salzen in demselben Grade bei allen gleichmäÙig vorwärts. Die Art dieses Vorrückens ist aus den entsprechenden Kurven besser zu entnehmen, auf die ich jedoch vorläufig nicht näher eingehen möchte. Sie schreitet, wie auch obige Zahlen zeigen, in der ersten Hälfte des Temperaturintervalls stets rascher fort, wie in der letzten, da das Zahlenverhältnis des ersten Stellenintervalls stets größer ist, als die Hälfte des Verhältnisses des ganzen Intervalls.

Die Konstanz der Wärmetönungen und der Temperaturkoeffizienten in diesen Temperaturgebieten macht es begreiflich, daß sich hier die freie Energie einfach linear mit der absoluten Temperatur ändert. Der Temperaturkoeffizient der Gesamtenergie $\frac{dU}{dT}$ stellt aber nach v. HELMHOLTZ die Wärmekapazität des Systems dar. Da dieser Temperaturkoeffizient hier ebenfalls gleich Null ist, so muß die Wärmekapazität der bei diesen Reaktionen verschwindenden Stoffe der Wärmekapazität der entstandenen entsprechen.

Wir sind im hiesigen Laboratorium damit beschäftigt, das angeschlagene Gebiet, welches sich eng an frühere von mir ausgeführte Untersuchungen pyrochemischer Art auf elektrochemischem Gebiete anschließt, zu erweitern und zu vertiefen. Wir ziehen eine noch größere Anzahl von derartigen Reaktionen in den Kreis der Betrachtungen und erweitern auch das Temperaturgebiet. An Ketten vom Typus des Daniellelementes sind bereits die folgenden untersucht:



Einige von diesen sind experimentell recht schwierig zu behandeln, so daß ich noch keine Konsequenzen ziehen möchte. Ferner haben wir die freie Energie von geschmolzenem Chlorcadmium bestimmt, indem es uns gelungen ist, die Versuchsmethode nunmehr so zu verbessern, daß die Bestimmung sich auch bei Anwendung stark flüchtiger Metalle wie es das Cadmium ist, ausführen läßt, während dies bisher nicht möglich war. Ferner sind wir z. B. bei Bleichlorid nun bis nahezu auf 1000° gelangt und haben diejenigen Teile der Kurven der freien und Gesamtenergie festgelegt, über welche Herr V. CZEPINSKI in seiner Arbeit noch keine Sicherheit erlangen konnte. Jetzt dehnen wir nun die Anwendung derartiger Temperaturen auch auf andere Chloride etc. aus. Auch haben wir bereits in der Experimentaltechnik der Behandlung der Verbindungen der leichteren Metalle Fortschritte gemacht, die es ermöglichen werden, auch diese in den Kreis quantitativer Behandlung zu ziehen. Bei all diesen Prozessen zeigen sich Erscheinungen, welche es notwendig machen, die Elektrolyse solcher Körper auch vom Standpunkte des FARADAY'schen Gesetzes aus zu verfolgen und dort anzuknüpfen, wo FARADAY bei der Elektrolyse geschmolzener Salze aufgehört hat. Wie er, so fanden wir bereits, daß namentlich bei der einfachen Zerlegung der Halogenide der Schwermetalle in Metall und Halogen das Äquivalentgesetz nicht ohne weiteres erfüllt ist. FARADAY hat ja selbst schon die Bedingungen angegeben, unter welchen man diese Nebenumstände vermeiden kann; ihre nähere Erforschung in dem Sinne, in welchem ich mir vor einiger Zeit eine kurze Anmerkung gestattete,¹ ist aber für die Kenntnis der Elektrolyse geschmolzener Salze von Wichtigkeit.

Wir untersuchen ferner Konzentrationsketten aller Art, die mit mehr oder minder verdünnten Mischungen geschmolzener Salze hergestellt sind.

Zeitschr. Elektrochem. (1897/98) 4, 54.

Zürich, Elektrochem. Laboratorium am eidgen. Polytechnikum.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1898.

Bücherschau.

Über die Reinigung des Rohtellurs, von E. PRIWOZNIK. (*Österr. Zeitschr. Berg-Hüttenwesen* XV. Jahrg., 1897 [Separatabdruck].)

Der Verf. bespricht die verschiedenen Verfahren zur Reinigung des Rohtellurs und teilt seine diesbezüglichen, bei dem käuflichen Rohtellur von SCHEMNITZ gesammelten Erfahrungen mit. Bei der Ausfällung von Lösungen von Tellurdioxyd in Salzsäure mittels schwefliger Säure ist eine hinlängliche Verdünnung der Lösung mit Wasser notwendig, um die vollständige Fällung des Tellurs zu bewirken. Wenn man dabei so verfährt, daß man erst verdünnt, sobald die Lösung einen Überschufs an SO_2 enthält, so fällt das Tellurpulver in reinerer Form aus, als im entgegengesetzten Falle, wo der Niederschlag tellurige Säure und die Tellurete von Kupfer, Blei, Wismut und Antimon enthält.

Der Verf. reinigt ferner das Tellur durch Saigerung im Wasserstoffstrom, wobei das Tellur bei 400° zu Tröpfchen schmilzt, die von den höher schmelzenden Verunreinigungen zweckmäßig dadurch getrennt werden, daß man etwas Boraxglas zusetzt. Das letztere nimmt beim Schmelzen (561°) die Verunreinigungen auf und erleichtert die Absonderung des reinen Tellurs. Durch nochmalige Umschmelzung des gesaigerten Tellurs im Wasserstoffstrom wurde das Tellur in spiegelblanken Reguli erhalten, deren ebene Flächen schöne dendritische Zeichnungen aufwiesen.

FR. HEUSLER.

Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der anorganischen Chemie, von Sir HENRY E. ROSCOE und ALEXANDER CLASSEN, II. Band, 2. Abteilung (3. Auflage). Braunschweig 1897.

Nachdem die 1. Abteilung des II., die Metalle behandelnden Bandes des ROSCOE-CLASSEN'schen Werkes an dieser Stelle (*Z. anorg. Chem.* 14, 460) ausführlich besprochen wurde, genügt es, die Vollendung des Werkes anzuzeigen.

Der Passus über die Flüchtigkeit des Manganmetalles, welcher nicht korrekt ist, bedarf bei einer neuen Auflage der Berichtigung.

FR. HEUSLER.

Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik, von A. PAMM.
2. Auflage, Frankfurt a/M. 1898.

An die in den Betrieb chemischer Fabriken übertretenden jungen Chemiker tritt die Aufgabe heran, sich mit dem Maschinenwesen vertraut zu machen. Eine Aufgabe, welche der chemische Hochschulunterricht weder lösen kann noch soll. Dem durch diesen Umstand hervorgerufenen Bedürfnis, einen Überblick über die in chemischen Betrieben benutzten maschinellen Hilfsmittel zu geben, kommt das vorliegende Werk entgegen, dessen Verfasser als früherer Oberingenieur der chemischen Fabrik Griefsheim dazu besonders berufen war. Die Reichhaltigkeit des Inhaltes dieses Buches, welches zahlreiche Abbildungen bewährter Maschinen und Apparate enthält, geht aus den Kapitelüberschriften hervor:

1. Kraftquellen. 2. Kraftübertragungen. 3. Transporteinrichtungen. 4. Zerkleinerungsmaschinen. 5. Mischmaschinen. 6. Schmelz-, Auflös- und Auslaugvorrichtungen. 7. Konzentrationsvorrichtungen. 8. Vorrichtungen zum mechanischen Trennen, einschließlich des Extraktions- und Fraktionsverfahrens. 9. Trockenanlagen. 10. Apparate zur Bestimmung des Gewichtes, der Temperatur, des Druckes und des Zuges. 11. Ventilations- und Badeeinrichtungen. 12. Gesetzliche Bestimmungen.

Der Umstand, daß schon nach 3 Jahren eine neue Auflage des Buches erforderlich wurde, spricht besser als Worte für die Güte desselben; seine Anschaffung kann den Fachgenossen durchaus empfohlen werden. **FR. HEUSLER.**

Handbuch der chemischen Technologie, von Dr. O. DAMMER. IV. Band.
(Stuttgart 1898, FEED. ENKE).

Nachdem die 3 ersten Bände des an dieser Stelle mehrfach lobend erwähnten DAMMER'schen Sammelwerkes in schneller Folge erschienen waren, liegt nach einer Pause von 2 Jahren nunmehr ein IV. Band vor, welcher von Dr. E. BÖRNSTEIN z. T. in Gemeinschaft mit Dr. A. SALOMON bearbeitet. Derselbe behandelt die Brennstoffe und ihre Destillationsprodukte, den Steinkohlenteer und die aus seinen Bestandteilen hergestellten, meist als Zwischenprodukte für die Teerfarbenfabrikation benutzten Derivate. Es folgen Kapitel Weinsäure und Citronensäure sowie Tannin, und schließlich die Farbstoffe; es werden zunächst die anorganischen Farbstoffe, dann die organischen abgehandelt, und zwar in beiden Fällen zunächst die natürlich vorkommenden, dann die künstlich hergestellten Farben.

In der allgemeinen Anordnung des Stoffes schließt sich der vorliegende Band den früher erschienenen Bänden an; dabei ist als ein Vorzug mit Recht hervorzuheben, daß — ebenso wie in Band III — am Schluß jedes Kapitels eine Litteraturübersicht angeführt ist, welche insbesondere Monographien, Gelegenheitschriften u. dergl. berücksichtigt. Es ist zu wünschen, daß derartige ferneren Auflagen auch in den anderen Bänden gegeben werden. Der Reichhaltigkeit des Inhaltes auch dieses Bandes ist volle Anerkennung zu zollen. Zur Berücksichtigung bei einer neuen Auflage sei angeführt, daß unter den Bestandteilen des Braunkohlenteers die Äthylenkohlenwasserstoffe vergeblich sind; daß der Ausdruck „Vereinigung der Säure mit den Brandharzen“, welche bei der Schwefelsäurewäsche der Braunkohlenteeröle stattfinden, s.

nicht mehr zeitgemäß sein dürfte und daß der Passus über die Entstehung des Erdöls die Litteratur der letzten Jahre nicht berücksichtigt. FR. HEUSLER.

Handbuch der chemischen Technologie, unter Mitwirkung Prof. Dr. AARENS, Direktor TH. BROCKERT, Dr. BENDA, Dr. BENEDICT, Dr. BÖRNSTEIN, Dr. BRAND, Dr. BUNDBROCK, Dr. v. HAGEN, Dr. HECHT, Dr. v. HELMHOLTZ, Dr. JURISCH, Dr. LANGE, Dr. PETERS herausgegeben von Dr. O. DAMMER V. Band (Stuttgart 1898, FERN. ENKE).

Im Frühjahr 1895 erschien der I. Band des an dieser Stelle mehrfach (10, 455; 14, 458 und im vorstehenden Referate) besprochenen Sammelwerkes und wenig mehr als 3 Jahre später bringt der V. Band dasselbe zum Abschlusse; eine bei derartigen Untersuchungen seltene, aber gerade bei dem schnellen Wechsel der Technik doppelt erfreuliche Pünktlichkeit, welche dem erfahrenen Redakteur zur Ehre gereicht.

In dem vorliegenden Band V wird zunächst die chemische Technologie der Gespinnstfasern von BUNTROCK abgehandelt; an die Besprechung der einzelnen Fasern schliessen sich die Kapitel Bleicherei, Beizen, Anwendung der natürlichen und künstlichen Farbstoffe, Färberei und Zeugdruck an. Dabei möchte ich anregen, bei einer neuen Auflage die chemische Zusammensetzung bezw. Konstitution der Farbstoffe in die zahlreichen Tabellen der Farbstoffe aufzunehmen, soweit dieselbe bekannt ist.

Es folgen die Kapitel Gerberei, Leim, Knochenverarbeitung, Milch, Fleisch, Abwässer- und Düngemittel, künstliche Düngemittel, Sprengstoffe, metallische Überzüge, Metallfärbung, Galvanoplastik und Galvanostegie, Elektrochemie. Ohne auf diese Kapitel näher einzugehen, möchte ich doch nicht verfehlen, diejenigen Leser der Zeitschrift, welche für diesen Gegenstand Interesse haben, auf das Kapitel Metallfärbung besonders aufmerksam zu machen, in welchem v. HAGEN diesen meist sehr stiefmütterlich behandelten Gegenstand in einer ausführlichen, sehr dankenswerten Monographie behandelt.

Das DAMMER'sche Werk ist nunmehr vollendet; den einzelnen Kapiteln konnte nach Anordnung und Inhalt Lob gespendet werden. Es erübrigt nun noch, die Anordnung des ganzen Werkes zu prüfen. Ich weiß sehr wohl, daß nichts schwieriger ist, als ein Handbuch der chemischen Technologie zu disponieren. Ich glaube aber doch die Bemerkung nicht unterdrücken zu sollen, daß in dem DAMMER'schen Werk manche Kapitel in einem Zusammenhang abgedruckt sind, wo man sie nicht suchen wird. Gegenstände aus der anorganischen und organischen Chemie wechseln zuweilen einander ab, ohne daß man die Notwendigkeit oder Zweckmäßigkeit dieser Disposition einsieht. Ein Generalregister zu allen 5 Bänden sollte womöglich noch nachträglich herausgegeben werden, damit man sich über einen bestimmten Gegenstand mit Sicherheit orientieren kann.

Bei einer Neubearbeitung des Werkes möchte ich empfehlen, die Industrien nach den verarbeiteten Rohstoffen zu gruppieren. Dies Prinzip habe ich bei meinen Vorlesungen beispielsweise bei den Kohlehydraten bewährt gefunden. Man bespricht da die technische Gewinnung der verschiedenen Di-, Tri- und Polysaccharide (wichtigste Kapitel: Rohrzucker, Stärke, Cellulose einschließlich Papier) und behandelt dann die chemischen Umformungen dieser

Rohstoffe (hydrolytische Umformungen der Kohlehydrate, Gärungsgewerbe; Salpetersäureester: Sprengstoffe; Oxydation: Oxalsäure).

Dem ausgezeichneten DAMMER'schen Werke möchte ich mit diesen Erwägungen keinen Vorwurf machen. Seine Vorzüge werden eine Neubearbeitung wohl in nicht zu ferner Zeit erforderlich machen und in diesem Falle können vielleicht meine Bemerkungen von Nutzen sein.

FR. HEUSLER.

Theoretische Chemie, vom Standpunkte der AVOGADRO'schen Regel und der Thermodynamik von Prof. Dr. W. NERNST. 2. Auflage, Stuttgart. Mk. 16.

Das großartige Werk, dessen 2. Auflage nunmehr erschienen ist, kritisieren zu wollen, würde mir meinerseits eine Unbescheidenheit dünken. Ich möchte daher nur meine persönliche Erfahrung mitteilen. Je mehr ich mich in meinen Kenntnissen der physikalischen Chemie zu vertiefen für nötig fand, umso mehr diente mir gerade das NERNST'sche Werk als Leitstern meiner Studien. Wir besitzen kein zweites Buch, dessen Prägnanz und Kürze mit gleicher Anschaulichkeit und Unmittelbarkeit gepaart wäre, wie in diesem und das dabei doch so sehr in die Tiefe geht. Mit ungemeiner Freude habe ich bemerkt, daß dieses glänzende Prinzip der Schreibweise auch der 2. Auflage gewahrt geblieben ist.

Sie hat nicht wesentlich an Umfang zugenommen und ist doch, wo man nur hinblickt, verbessert, ergänzt und vertieft. Dies letztere zeigt schon äußerlich der viel häufigere Gebrauch der partiellen Differentiale, die ja in den Gleichungen und Rechnungsoperationen der Thermodynamik unentbehrlich sind. NERNST verfällt aber nirgends in eine übertriebene Anwendung der mathematischen Formelsprache; sein Bestreben ist vielmehr auch hier, anschaulich zu bleiben. Dies letztere erreicht er durch Anwendung des Prinzips der Kreisprozesse bei Ableitung der thermodynamisch zu begründenden physiko-chemischen Gesetze. Mit Absicht wendet er diese Methodik an, im Gegensatz zu Solchen, welche Resultate, die mit Hilfe von Kreisprozessen bereits ganz sicher gestellt waren, durch Anwendung des Entropieprinzips, oder Benutzung des thermodynamischen Potentials oder der freien Energie u. s. w. noch einmal ableiten und dann meinen, dieselben einer „strengerer Begründung“ unterworfen zu haben. (S. 24.) Die neuere Litteratur ist in Citaten aufgenommen und alle grundlegenden Arbeiten der letzten Zeit sind wohl in dem Buche zu finden und Weizen ist von Spreu gesondert. Daß das Buch voll von Anregungen ist, wie die 1. Auflage es auch war, möchte noch besonders betont werden. Auf Schritt und Tritt begegnen wir irgend einer aufgeworfenen Frage oder Aufdeckung irgend einer Lücke oder Aufmunterung, in die oder jene Richtung der Anschauung zu gehen. HELMHOLTZ, auf welchen NERNST ja überhaupt so oft hinweist, bildet hierbei vielfach die Basis derselben. So hat NERNST jetzt auch die Theorie des Elektrons mit in die physiko-chemische Betrachtung verflochten und wir sehen ihn an der Arbeit, die Elektrizität atomistisch aufzufassen und Keime der künftigen Theorie des metallischen Zustandes zu legen. So wird denn das Buch für die nächste Zeit wieder — wenigstens mir und wie ich hoffe auch anderen — der Leitstern physiko-chemischer Studien sein. —

RICHARD LORENZ.

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz in Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein größerer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern in deutscher Sprache einlaufen, wird in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen andern Abhandlungen erhalten die Herren Autoren auf Wunsch Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Str. 1

zu schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besonderen diejenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittelung der Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreifsig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Um eine möglichst vollständige und schnelle Berichterstattung zu erreichen, wird um gefl. Einsendung aller Bücher, Sonder-Abzüge, Dissertationen, Monographien u. s. w. aus dem Gebiete der anorganischen Chemie gleich nach Erscheinen unter der Adresse

Professor Dr. F. W. Küster, Breslau, Königsplatz 3^b.

ersucht.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden. — Ein Band kostet M 12.—. Postzeitungsliste 1899 No. 8378.

Anzeigen.

Anzeigen 40 Pf. die durchlaufende Petitzeile Raum. Bei größeren Anzeigen und Wiederholungen bedeutende Ermäßigung. Annahme durch die Verlagsbuchhandlung Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34, sowie bei allen Annoncen-Expeditionen.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Die Chemie des Chlorophylls.

Von

Dr. L. Marchlewski.

1895. M 2.—.

Der Verf. hat in möglichst vollständiger Weise zusammengestellt, was an sicheren Thatsachen in dem Gebiete der chemischen Kenntnis des wichtigsten aller Pflanzenstoffe bekannt ist. Bei der zerstreuten Beschaffenheit der hier in Betracht kommenden Litteratur und der Schwierigkeit des Gegenstandes überhaupt wird man ein solches Unternehmen willkommen heißen, und die beteiligten Fachgenossen werden dem Verf. für seine sorgfältige Arbeit Dank wissen.

W. O. in Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 4.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

Spezielle Methoden der Analyse.

Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie

von

G. Krüss.

Mit 35 Abbildungen im Text.

Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage.

1893. Preis *M* 3.50.

Physikalisch-Chemische Methoden.

Von

Dr. J. Traube,

Privatdozent an der technischen Hochschule zu Berlin.

Mit 97 Abbildungen im Text.

1893. Preis *M* 5.—.

Anleitung

zur

Mikrochemischen Analyse.

Von **H. Behrens,**

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit einem Vorwort von Professor S. Hoogewerff.

Mit 92 Figuren im Text. 1895. *M* 6.—, geb. *M* 7.—.

Anleitung

zur

Mikrochemischen Analyse

der

wichtigsten organischen Verbindungen.

Von

H. Behrens,

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

I. Heft. (Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde.) Mit 49 Figuren im Text. 1895. Preis *M* 2.—.

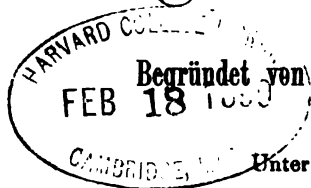
II. Heft. (Die wichtigsten Faserstoffe.) Mit 18 Figuren im Text und drei Tafeln in Farbendruck. 1896. Preis *M* 5.—.

III. Heft. (Aromatische Amine.) Mit 77 Figuren im Text. 1896. Preis *M* 4.50.

IV. Heft. (Karbamide und Kohlensäuren.) Mit 94 Fig. im Text. 1897. *M* 4.50.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.



Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHELM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-
Göttingen, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS
ROOZBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover,
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,
A. WERNER-Zürich, CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**
in Zürich in Breslau.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

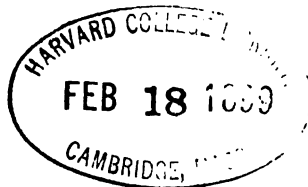
Ausgegeben am 31. Januar 1899. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 3.—.

Inhalt.

	Seite
A. Piccini, Das periodische System der Elemente von Mendelejeff und die neuen Bestandteile der atmosphärischen Luft	295
E. Polidori, Über das Hydrat des Titantrichlorids	306
A. Cioci, Über Sulfoeyandoppelsalze des Vanadins mit Alkalimetallen	308
Paul Bergsøe, Baryumplatincyannür und iridiumfreies Platin	318
Ergänzung zum Verzeichnis der Veröffentlichungen von Gerhard Krüss	327
Max Gröger, Über rotes Kaliumkupferchlorid	328
Ot. Sulc, Die Verflüchtigung des Osmiums als OsO ₄ im Luft- oder Sauerstoffströme	332
N. S. Kurnakow und A. A. Sementschenko, Über ein Hydrat des Lithiumbromocuprits	335
Harry C. Jones, Notiz über das Atomgewicht von Praseodym und Neodym	339

Alphabetisches Inhaltsverzeichnis der Referate.

- Alexander, H., Über die angebliche Zerlegung des Schwefels 381.
- Allen, A. H., Notiz über die Lösungen zum elektrolytischen Versilbern und Vergolden 354.
- Amort, E., s. Partheil, A.
- Anstell, A., s. Locke, J.
- Arbuckle, H. B., s. Morse, H. N.
- Ball, John, Über die Umstände, welche die Lösungsgeschwindigkeit von Zink in verdünnten Säuren beeinflussen, mit besonderer Rücksicht auf den Einfluss gelöster Metallsalze 358.
- Bamberger, M. und Lautsiedl, A., Über den Nachweis von Argon in den Badequellen von Vöslau bei Wien 348.
- Barr, John M., s. Henderson, George G.
- Baskerville, C. u. Miller, F. W., Über die Zersetzung von konzentrierter Schwefelsäure durch Blei bei gewöhnlicher Temperatur 382.
- Baugé, G., Über ein Doppelkarbonat des Natriums mit einwertigem Chrom 384.
- Bauer, A., Der amorphe Phosphor 375.
- Baylay, T., Über das „cyklische“ Gesetz der Elemente 343.
- Beatty, J. H., Über den Einfluss des Lichtes auf die Reaktion zwischen Wasserstoff und Brom bei hohen Temperaturen 388.
- Becker, Th., s. Michaelis, A.
- Belougon, G., s. Imbert, G.
- Einwirkung von Strontiumchromat auf Mercurichlorid 358.
- Berthelot, Über die zur Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erforderliche Temperatur 348.
- Berthelot, D., Über den Einfluss wasseranziehender Körper auf die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff 347.
- Über die Reaktion des Wasserstoffes auf Schwefelsäure. Einfluss des Sauerstoffes auf die Zersetzung der Halogenwasserstoffsäuren durch Metalle und speziell Quecksilber. Direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur 382.
- Besson, A., Über die Einwirkung des Wassers auf Trichlorphosphor; Phosphoroxychlorür 376.
- Über das Anhydrid der phosphorigen Säure 376.
- Boltwood, B. B., Über eine neue Form eines Wassergebläses 347.
- Bone, William Arthur u. Jerdan, David Smiles, Die direkte Vereinigung von Kohle mit Wasserstoff 364.
- Bone, William Arthur und Cain, John Cannell, Die Explosion von Acetylen mit weniger als seinem eigenen Volumen Sauerstoff 365.
- Borchers, W., Über einen Versuchsofen für sämtliche elektrische Erhitzungsarten 347.
- Boucher, G., Über ein wahrscheinliches neues Element im Eisen 345.
- Boudouard, O., Über Cerium 368.
- Brearley, H., Über die Trennung



Das periodische System der Elemente von MENDELEJEFF und die neuen Bestandteile der atmosphärischen Luft.

Von

A. PICCINI.¹

Die Entdeckung des Argons hat nicht bloß ein neues Feld für experimentelle Forschungen eröffnet, sondern sie hat auch außerdem Gelegenheit zu zahlreichen Erörterungen über die Systematik der Elemente gegeben.

Zuerst versuchte Lord RAYLEIGH und RAMSAY, dann zahlreiche andere Chemiker den neuen Bestandteil der Luft in das periodische System einzureihen; andere dagegen, zogen den vielleicht allzu-schnellen Schluß, daß das periodische Gesetz kein Naturgesetz wäre und erklärten die darauf gegründete Klassifikation für allzu künstlich. Die Zweifel erweiterten sich alsdann dahin, daß das periodische System, da es nicht für Argon diene, auch nicht für die schon bekannten Elemente richtig sei. Man sammelte die hier und da erschienenen Kritiken derer, welche entweder die Prinzipien der neuen Klassifikation nicht verstanden hatten, oder welche sich von früheren Systemen nicht losmachen konnten,² und gelangte so dahin, nicht nur die wissenschaftliche Korrektheit der MENDELEJEFF'schen Erörterungen zu leugnen, sondern auch ihre praktische Nützlichkeit in Zweifel zu ziehen, so daß Urteile wie das folgende ausgesprochen wurden: *Ce ne sont à coup sûr, pas des tentatives dans le genre de celle de M. Mendelejeff qui peuvent faire avancer la chimie minérale.*³

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² Siehe u. a.: M. MUGDAN, „Argon und Helium“. *Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge* 1, 156—188.

³ M. WYROUBOFF, *Les actualités chimiques* 1, 81. In einer kritischen Arbeit, mit welcher ich zur Zeit beschäftigt bin, werde ich mit einer gewissen Ausz. anorg. Chem. XIX.

RAMSAY entdeckte bei der Fortsetzung seiner Versuche mit TRAVERS vor etwa fünf Monaten in der atmosphärischen Luft noch drei neue Gase, das Krypton, das Neon und das Metargon, und obschon diese bis jetzt wenig untersucht sind und in Bezug auf Dichte und Spektrum nur annähernd bekannt sind, so kann man doch mit Sicherheit sagen, daß die beim Argon vorgekommenen Diskussionen sich auch bei seinen neuen Genossen wiederholen werden, und in der That hat CROOKES schon versucht, durch eine zweckentsprechende Änderung seiner genetischen Kurve der Elemente, ihnen eine Stelle anzuweisen.¹

Es scheint mir daher der Zeitpunkt gekommen zu sein, die Aufmerksamkeit auf die Grundfrage zurückzulenken: Ist das periodische System MENDELEJEFF's geeignet, ein oder mehrere Elemente, von welchen keine einzige Verbindungsform bekannt ist, in sich aufzunehmen?

Vorweg möchte ich bemerken, daß ich dies nicht glaube.

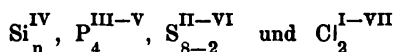
In ihrer ersten Abhandlung über das Argon² haben bereits Lord RAYLEIGH und RAMSAY sich die Frage der Systematik gestellt: Ist nun Argon ein Element, so kann man mit Recht bezweifeln, daß die periodische Anordnung der Elemente vollständig ist; ebenso ist es zweifelhaft, ob nicht in der That noch Elemente existieren, welche unter die, aus denen sie zusammengesetzt sind, nicht eingereiht werden können. Hierdurch wollten diese Forscher aber bloß die Besorgnis aussprechen, daß das periodische System, ihrer Entdeckung gegenüber, sich als mangelhaft ausweisen könnte.

fürlichkeit von den Einwendungen, die gegen das periodische System erhoben sind, und von den verschiedenen Verbesserungsvorschlägen und Änderungen handeln. Hier will ich mich darauf beschränken, zu erwähnen, daß die einzige scheinbar ernste Einwendung des Herrn WYROUBOFF, d. h. die Schwierigkeit, welche die Superoxyde des Typus des Wasserstoffsuperoxyds bei der Feststellung der Grenzverbindungsform der Elemente bieten können, von mir hauptsächlich und nicht vermittelst Spekulationen schon seit 1885 und vollständiger im Jahre 1896 beseitigt wurde. (PICCINI *Transunti Acc. Lincei* 1885 — *Sul limite di combinazione e sul sistema periodico degli elementi* p. 27. 46. Torino, E. LOESCHER 1885. — *Z. anorg. Chem.* 12, 169.) In Bezug auf die Wertigkeit der Ceritmetalle widerlegen die neuesten, wichtigen Beobachtungen und Bemerkungen von MUTHMANN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1829) siegreich die Einwendungen WYROUBOFF's.

¹ *Chem. News* 78, 25, und *Z. anorg. Chem.* 18, 72.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 16, 367. 368.

RAMSAY spricht sogar in einem Briefe an MENDELEJEFF (Februar 1895) aus, daß die periodische Anordnung vollständig dem Atomgewicht des Argons entspricht und daß dasselbe sogar eine neue Bestätigung des periodischen Gesetzes bringt.¹ Lord RAYLEIGH und RAMSAY meinen, daß man das Argon nach dem Chlor in die achte Gruppe stellen könnte. Seine Eigenschaften würden so ziemlich gut denjenigen entsprechen, welche man für ein Element in jener Stellung voraussagen könnte, denn die Reihe, welche



enthält, könnte ganz gut mit einem Element schliessen, das einatomige Moleküle hat, von keiner Valenz, d. h. unfähig ist, eine Verbindung einzugehen, oder das, falls es eine bildet, achtwertig sein muß; auch würde es andererseits mit seiner Monovalenz einen möglichen Übergang zum Kalium bilden.

MENDELEJEFF selbst nimmt dagegen an, daß das Argon mit dem monoatomigen Molekül keine Stellung in dem periodischen System finden kann, und daß es mit dem biatomischen Molekül (d. h. mit dem Atomgewicht = 20) nach dem Fluor gestellt werden könnte; er bemerkt aber sogleich, daß es sich in diesem Falle zu dem Fluor und dem Natrium in ganz anderen Beziehungen finden würde, als die Elemente der achten Gruppe der ersten großen Periode sich zu dem Mangan und dem Kupfer befinden. Mit anderen Worten, man würde somit zwischen den zwei kleinen Perioden eine achte Gruppe bilden, die wesentlich verschieden wäre von derjenigen, welche die nachfolgenden Reihen verbindet, und das könnte nur mit der Kleinheit des Atomgewichts möglich sein, die den Elementen den typischen Charakter zuerteilt.² MENDELEJEFF ist aber geneigt, anzunehmen, daß die künftigen Untersuchungen den Beweis dafür liefern werden, das Argon sei nur ein Polymeres des Stickstoffes (N_3).

Mir scheint, daß Lord RAYLEIGH und RAMSAY den Grundsatz, auf welchem das periodische System beruht, nicht richtig angewandt haben, denn durch die Annahme, daß nach dem Chlor ein oder mehrere Elemente Platz finden könnten, um eine achte Gruppe zu bilden, würde die kolligative Funktion dieser Gruppe, für das ganze

¹ Siehe MENDELEJEFF, *Grundl. d. Chem.* (6. russ. Aufl.) S. 754.

² Die *Grundl. d. Chem.* (6. russ. Aufl.) S. 753.

System verloren gehen. Es liesse sich wohl annehmen, dass die beiden kleinen Perioden durch die Anwesenheit der achten Gruppe eine einzige grosse Periode bilden könnten; aber an die Chlorreihe eine achte Gruppe anhängen zu wollen, würde die vorhandene Klassifikation zerstören.¹

Ein Jahr später giebt RAMSAY in seinem Buche *The gases of the atmosphere*, bei der erneuten Diskussion über die Stellung des Argons, Hypothesen über die Grösse der Atomgewichte der Elemente, und Betrachtungen über das periodische System. Jene Betrachtungen beweisen aber aufs neue, wie er sich gerade da von den Grundsätzen MENDELEJEFF's entfernt, wo er dieselben auf seine epochemachende Entdeckung anwenden will. Nachdem er bemerkt hat, dass die Elemente jeder Gruppe unter einander ähnlich sind, fügt er hinzu:¹

But there are various anomalous (!) and inexplicable (!) phenomena still attached to this arrangement of elements. For example, copper although it replaces an atom of hydrogen in some of its compounds, and is thus a monad, forms more numerous and more stable compounds in acting as a dyad and replacing two atoms of hydrogen. Gold, which belongs to the same column is at once univalent and trivalent; mercury both univalent and bivalent, thallium univalent and trivalent, tin and lead bivalent and quadrivalent and so on. It is as if some elements had a tendency to enter a column not their own.

Hiergegen ist einzuwenden, dass die Grenzform jene Eigenschaft ist, welche, mit dem Atomgewicht zusammen, einem bestimmten Element eine bestimmte Stelle anweist, und dass man folglich, bis der Beweis geführt ist, dass die Grenzform sich zu ändern scheint, auch nicht von einer Tendenz, von einer Gruppe zu der anderen überzugehen, sprechen kann.

Das Vermögen der Elemente einer und derselben Gruppe, niedere Verbindungsformen als die Grenzform zu geben, ist durchaus normal und äussert sich mit einer gewissen Regelmässigkeit für die Elemente der ungeraden Reihen; so tritt es z. B. mit dem Zunehmen der Atomgewichte immer deutlicher hervor. Das Aluminium z. B. zeigt kaum mit dem Fluor die Verbindungsreihe AlX_3 ; vom Gallium kennen wir dagegen mehr als eine Verbindung vom Typus GaX_3 ; vom Indium hat man sogar auch $InCl$ und beim Thallium enthält die Verbindungsreihe TlX zahlreiche Glieder und ist die be-

¹ MENDELEJEFF, *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 28, 70.

² l. c. S. 220.

ständigste. Die Grenzform aber aller dieser Elemente ist RX_3 , und deshalb wurden alle in die dritte Gruppe gestellt.

Analoge Bemerkungen könnte man für das Quecksilber, das Zinn und das Blei machen, und folglich ist keine Unregelmäßigkeit im Sinne des periodischen Systems vorhanden. Was das Gold und das Kupfer anbelangt, die Übergangselemente von den geraden zu den ungeraden Reihen darstellen, so läßt sich eine wechselnde Valenz verstehen und man hätte diese sogar vorhersehen können. Die Thatsache, daß solche Unterschiede sich regelmäfsig nach bestimmten Intervallen wiederholen, sagt uns, daß nichts Abnormes in Bezug auf die Periodizität vorhanden ist.

Über die Stellung des Kupfers und des Goldes, trotzdem sie eine von denen ist, welche am leichtesten zu verstehen sind, wenn man das Kriterium der Periodizität richtig anwendet,¹ wurden verschiedentlich stets dieselben unbegründeten Kritiken angestellt, und selbst L. MEYER, nachdem er bemerkt hatte, daß MENDELEJEFF keine allgemeine Regel ausgesprochen hatte, indem er sagte: in den Gliedern paarer Reihen tritt mehr der metallische, basische Charakter hervor, während die entsprechenden Glieder unpaarer Reihen eher saure Eigenschaften besitzen,¹ fügt hinzu, MENDELEJEFF selbst habe bemerkt, daß dies nur für einige Elemente zutrifft³, und um diese Ausnahme möglichst zu beseitigen, stellt er Cu, Ag, Au in der I. Gruppe in Klammern und reiht sie in der VIII. den geraden Reihen ein. Aber auch so glaubt L. MEYER, die Frage sei nicht in der Ordnung, da die positiven Elemente Na, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, In, Tl, Pb, von welchen einige sogar sehr positiv sind, übrig bleiben, so daß er zu dem Schluß kommt, daß in den paaren Reihen ebensoviel positive Elemente enthalten sind als negative und daß die Bildung von zwölf Reihen und die darin erfolgte Anordnung der Elemente willkürlich ist.

Es sei mir gestattet zu bemerken, daß MENDELEJEFF die Symbole des Cu, Ag, Au nur in der Tabelle des periodischen Systems, worin die Reihen horizontal geschrieben sind, in Klammern geschlossen und wiederholt hat, nicht aber in der anderen von ihm zuerst gegebenen (1869) Tabelle, in welcher die Reihen vertikal ge-

¹ MENDELEJEFF, *Die Grundl. d. Chem.* (6. russ. Aufl.) S. 110.

² OSTWALD's *Klassiker d. exakten Wissensch.* S. 55 (Nr. 68.)

³ L. MEYER, *Die modernen Theorie d. Chem.* (6. Aufl.) S. 169.

schrieben sind und aus welcher ohne weiteres der Übergang von Cu zu Zn, von Ag zu Cd, von Au zu Hg klar hervortritt. Da beide Tabellen genau dieselbe Bedeutung haben und ihre verschiedene Anordnung nur den Zweck hat, bestimmte Eigentümlichkeiten mehr hervortreten zu lassen, so fällt der erste Teil der Bemerkung L. MEYER's von selbst fort. In Bezug auf den anderen Teil sei bemerkt, daß L. MEYER nicht berücksichtigt hat, daß MENDELEJEFF nicht in einem absoluten Sinne von dem Charakter der Elemente spricht, sondern nur von dem der „correspondierenden“. Nun ist es evident, daß Na der dritten Reihe weniger elektropositiv ist, als das entsprechende Glied K der vierten Reihe, daß Mg weniger elektropositiv als Ca ist u. s. w., sowie daß der Schwefel elektro-negativer als Chrom, das Chlor als Mangan u. s. w. ist. Was das Thallium anbelangt, kann man sagen, daß das Oxydul Tl_2O gewiß sehr basisch ist, daß aber Tl_2O_3 weit weniger basisch als die Gadolinit- und Ceritoxyside ist und da das Thallium sich gerade für die Verbindungen TlX_3 in der dritten Gruppe befindet, so müssen eben diese in Betracht gezogen werden, um nicht in Ungenauigkeit und Unbestimmtheit zu verfallen, da ein Element je nach der Oxydationsstufe, in der es sich befindet, saure oder basische Verbindungen geben kann, wie das Beispiel des Chroms und des Mangans u. s. w. uns zeigt.

Um folglich zuverlässige Schlußfolgerungen ziehen zu können, ist es nötig, die Elemente in derselben Verbindungsform zu vergleichen, und in dem speziellen Fall, in den Grenzformen, d. h. in denjenigen, welche, wie schon oben bemerkt wurde, zur Bestimmung der Gruppen dienen. Die Behauptung MENDELEJEFF's, falls sie richtig verstanden wird, ist folglich sehr genau und von hoher Wichtigkeit, weil sie uns die kolligative Funktion der achten Gruppe erklärt: und weil, wenn der Begriff der Gruppe im allgemeinen und der achten im besonderen mißverstanden wird, das ganze System seine wesentliche Grundlage verliert.

Die Frage nach der Systematik der neuen Elemente sollte man nach meiner Ansicht erst stellen, wenn bewiesen ist, daß diese Gase wirklich einfache, einheitliche Substanzen und nicht etwa Polymere bekannter Elemente sind und ferner die Überzeugung gewonnen ist, daß man es wirklich mit elementaren Körpern zu thun hat. Die Behandlung der oben erwähnten Grundfrage kann hingegen jederzeit Interesse bieten.

WURTZ bemerkt in der letzten Auflage seiner *Théorie atomique*, daß die wunderbaren, vermittels des periodischen Systems gewonnenen Resultate der höchst einfachen Idee, die Elemente nach ihrem wachsenden Atomgewicht zu ordnen, zu verdanken sind. Es ist schwer, die Genesis so komplizierter Vorstellungen, wie diejenigen, welche dem periodischen System zu Grunde liegen, zu entwickeln, aber nach dem, was die Autoren selbst sagen, gelten die Worte von WURTZ für NEWLAND und für andere, gewiß nicht für MENDELEJEFF, welcher nicht tastend, von mehr oder weniger mannigfachen Zahlenanordnungen zu dem periodischen Gesetz gelangt ist, sondern dasselbe durch die Thatsache hindurch erblickte, daß sich unter den Elementen mit hohem Atomgewicht die Analogen zu denjenigen mit niederem Atomgewicht finden,¹ oder mit anderen Worten, daß die Eigenschaften der Elemente sich mit dem Wachsen des Atomgewichtes wiederholen. Die Verschiedenheiten in der Entwicklung entsprechen den genetischen Unterschieden, da MENDELEJEFF mit äußerst glücklicher Synthese durch Anwendung zahlloser Thatsachen verschiedener Natur dem Begriff der Analogie der Elemente eine Ausdehnung und eine so klare und bestimmte Bedeutung gegeben hat, wie es niemand vor ihm gelungen war. Und wenn dieser Begriff nicht allen Chemikern vollkommen ins Bewußtsein gedrungen ist, so liegt dies an der eingewurzelten Gewohnheit, die Elemente nur gruppenweise und in gewissen bestimmten Formen zu vergleichen, statt alle zusammen in allen ihren Verbindungsformen und mit Berücksichtigung der Analogie- und der Verschiedenheitsgrade,² welche man regelmäßig zwischen den Analogen und den Heterologen beobachtet.

Schon aus der ersten von MENDELEJEFF herausgegebenen Abhandlung ersieht man leicht,³ daß die sogenannten chemischen Eigenschaften seine Aufmerksamkeit besonders auf sich gezogen haben; in dem Titel sind sogar die physikalischen Eigenschaften der Elemente nicht erwähnt, und wenn er einzig und allein schon zu Anfang die Existenz neuer Elemente vorauszusehen vermochte und zahlreiche Änderungen von Atomgewichten (die später experimentell bestätigt wurden) vorzusagen wagte, so kommt dies eben nur davon her,

¹ OSTWALD'S *Klassiker d. exakten Wissenschaften* S. 47 (Nr. 68.)

² MENDELEJEFF, *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 21, 232.

³ MENDELEJEFF, *Die Grundl. d. Chem.* (6. russ. Aufl.) S. 449.

dafs er verstanden hatte, wie die chemischen Eigenschaften, wenn sie in ihren kleinsten Einzelheiten richtig gewürdigt und mit weitern Kriterien verglichen werden, leichter zu einem natürlichen Klassifikationssystem führen mufsten, als die physikalischen Eigenschaften, welche damals, wie noch jetzt, mit der Natur der Atome, oder mit dem, was er Element nennt, weniger innig und direkt verbunden erscheinen. Mit der Zeit hat er zwar den physikalischen Eigenschaften eine immer wachsende Wichtigkeit beigelegt¹, und die späteren Studien haben gezeigt, dafs man auch hieraus grofses Vorteil ziehen konnte, besonders um das, was die chemischen Eigenschaften ins Licht gestellt hatten, zu stützen und zu bestätigen; aber doch ist gewifs, dafs in der Systematik MENDELEJEFF's die chemischen Eigenschaften der Elemente, von denjenigen an, welche wie das Atomgewicht (Verbindungsform), einer genauen Messung fähig sind, bis zu denjenigen, welche, wie die Basizität und das Verbindungsvermögen zum Wasserstoff sich hierzu nicht eignen, die erste Rolle spielen und man kann deshalb nicht begreifen, wie man ohne dies zu berücksichtigen, diese Grundsätze bei Körpern anwenden wollte, die solche Eigenschaften noch nicht gezeigt haben.

Ganz kurz seien hier auch die Entwicklungen von FLAWITZKY und THOMSEN³ berührt, die bei dem Vergleich der periodischen Änderungen der trigonometrischen Funktionen und speziell der Kotangente, mit den periodischen Änderungen der Eigenschaften der Elemente nicht nur an die Existenz von Elementen mit dem elektrischen Charakter Null und mit der Valenz Null, d. h. ohne Chemismus, geglaubt haben, sondern die dieselbe als möglich und für das periodische System als notwendig vorausgesagt haben und vermittlest dieser Elemente, zwischen den jetzigen Perioden eine intermediäre Gruppe gebildet haben.

MENDELEJEFF bemerkt, dafs dieser Versuch unsere Aufmerksamkeit verdient,⁵ aber dafs er keineswegs die Abwesenheit von intermediären Elementen z. B. zwischen Magnesium und Aluminium zum Ausdruck bringt, obschon dieser Abwesenheit oder dieser Unterbrechung eine wichtige Bedeutung zukommt. Mit anderen Worten, jede Periode enthält und mufs enthalten

¹ OSTWALD's *Klassiker d. exakten Wissenschaften* S. 41—42 (Nr. 38).

² *Z. anorg. Chem.* 11, 264.

³ Ebenda 9, 190. 283.

⁴ *Grundl. d. Chem.* (6. russ. Aufl.) S. 443—448.

cht eine unendliche Anzahl Punkte, wie eine Linie, sondern nur eine bestimmte Anzahl, die den Werten der Atomgewichte entspricht.¹

Auch ist durch die Formel

$$e = a \cotg 2\pi \varphi(p),$$

der e den elektrischen Charakter, a eine Konstante und $\varphi(p)$ irgend eine Funktion des Atomgewichtes bedeutet, wenn man die Funktion $\varphi(p)$ so unbestimmt läßt, eigentlich nicht mehr damit ausgesagt, als was wir ohnehin schon wissen. Das periodische System aber hat eine Tabelle mit doppeltem Eingang geliefert, wie die pythagorische Tabelle; die Gruppe ist durch die Grenzverbindungsform, die Serie durch das Atomgewicht gegeben. In dieser Tabelle könne infolgedessen jene Elemente keinen Platz finden, welche keine Verbindungsform geben und welche deshalb nicht mit den übrigen und unter sich durch die Beziehungen der Heterologie und der Homologie, wie alle bis jetzt bekannten, verbunden sein können.

Ich werde nicht die Frage an die Zukunft stellen, ob wir die Existenz von Elementen ohne Chemismus annehmen sollen; ich möchte nur daran erinnern, das MENDELEJEFF als Elemente diejenigen materiellen Bestandteile der einfachen und zusammengesetzten Körper, welche das physikalische und chemische Verhalten derselben bedingen,² bezeichnet und daß ein System sich auf solche materiellen Komponenten bezieht. Wenn die Zukunft beweisen wird, daß die neuen Komponenten der atmosphärischen Luft Elemente sind, und zwar in dem obigen Sinne, so wird sie sehr wahrscheinlich auch durch die angebrachten Änderungen zeigen, was für einen Platz jene Komponenten in dem System einnehmen sollen; oder wenn die Zukunft uns bestätigen wird, daß jene Komponenten ohne Chemismus sind, so wird es alsdann nötig sein, zu anderen Klassifikationsbegriffen zu greifen, ein ganz anderes System vorzuschlagen, in welchem die chemischen Eigenschaften nicht berücksichtigt werden und welches vollständig auf die physikalischen Eigenschaften und auf die Atomgewichtsgrößen der Elemente gegründet ist. Es wird sich also um eine neue Beziehung handeln, von welcher nichts vorausgesagt werden kann.

MENDELEJEFF's System wird hingegen immer dazu fähig sein,

¹ *Journ. russ. phys. chem. Ges.* **21**, 240.

² OSTWALD's *Klassiker d. exakten. Wissensch.*, S. 41 (Nr. 68.)

die Eigenschaften der Elemente, für welche es ausgedacht worden ist, logisch zu verknüpfen und dann Analogien und Unterschiede gut hervortreten lassen. Damit ist nicht ausgeschlossen, daß auch in dieses System Verbesserungen eingeführt werden können, indem man seine Grundlagen entwickelt und seine Schlusfolgerungen ausdehnt; man darf sogar hoffen, daß es bald in der Lage sein wird, Sachen zu erklären und vorauszusehen, welche, es vorläufig nicht erklärt und voraussieht, wie z. B. die gewichtige Thatsache, daß ihrem allgemeinen Verhalten nach ganz verschiedene Elemente sich sehr ähneln können, sobald sie in derselben Kombinationsform erscheinen, eine Thatsache, welche schlecht interpretiert, eine Reihe sehr schwerer Fehler in die Systematik eingeführt und darin erhalten, und welche den Begriff der Analogie verfälscht hat. So z. B. existiert zwischen Chrom und Vanadin in den Formen VX_3 und VX_3 gewiß eine größere Analogie als zwischen Vanadin und Tantal in ihrer für die Gruppe charakteristischen Grenzform RX_6 , und doch sind diese Elemente homolog und jene heterolog. Ferner unterliegt es keinem Zweifel, daß die Cupro- und die Mercuroverbindungen, sowie auch die Cupri- und Mercurverbindungen viele Ähnlichkeiten unter sich aufweisen; während aber das Kupfer Verbindungen von einer höheren Form als RX_3 (Kupfersäure) geben kann, vermag dies das Quecksilber nicht. Folglich zeigen diese zwei Metalle Unterschiede in der Grenzform, und man könnte sie daher in einer natürlichen Klassifikation nicht in dieselbe Familie zusammenstellen, wie es auch ausgezeichnete Forscher thun möchten, die darin eine Einwendung gegen das periodische System zu finden glauben. Es ist einleuchtend, daß die Verbindungsform eine entscheidende Ursache der Analogie unter verschiedenen Elementen ist, aber andererseits haben nicht alle Protoxyde RO und nicht alle Sesquioxyde R_2O_3 u. s. w. eine ähnliche Funktion, so daß die Verbindungsform entweder nicht die einzig entscheidende Ursache der Analogie darstellt oder es sich um eine Reihe von Verbindungen handelt, welche sich nach einer uns unbekannten Regel allmählich ändern, in der Weise, daß wir nur die Analogie unter benachbarten Gliedern zu erkennen vermögen. Diese und andere sehr wichtige Fragen können entschieden werden, ohne daß man sich von den Grundbegriffen und Definitionen MENDELEJEFF's zu entfernen braucht, aber man darf nicht von Zurückweisung oder Widerlegung dieses Systems sprechen, weil es nicht fähig ist, Körper einzureihen, welche nach der Definition des Elements darin keinen Platz finden können.

Was man für die Bestandteile der atmosphärischen Luft gesagt hat, kann man auch für das Helium wiederholen, und die zukünftigen Versuche werden beweisen, daß man entweder zu große Eile hatte, solche Substanzen als Elemente zu bezeichnen, oder sie werden uns die Existenz von Substanzen zeigen, welche man, um Verwechslungen vorzubeugen, durch einen anderen Namen von den chemischen Elementen unterscheiden muß, wenn man will, daß die Worte eine genaue und scharfe Bedeutung haben.

Ich möchte zum Schluß überhaupt hervorheben, daß von allen denjenigen, welche eine Klassifikation der Elemente vorgeschlagen haben, und auch unter denjenigen, welche als Begründer des periodischen Systems angesehen werden, nur MENDELEJEFF schon von seiner ersten Abhandlung an es für notwendig erachtet hat,¹ den Begriff von Element deutlich zu entwickeln und ihn von demjenigen eines einfachen Körpers scharf zu unterscheiden; ferner daß er in allen seinen späteren Veröffentlichungen immer mit Klarheit und Nachdrücklichkeit darauf gedrungen hat. Für sein System, das sich auf diesen Grundbegriff stützt, ist folglich die von mir ausgesprochene Frage berechtigt und kann nur auf eine einzige Antwort warten.²

¹ OSTWALT'S *Klassiker d. exakten. Wissensch.*, S. 27 (Nr. 68.)

² Während mein Freund Prof. NASINI früher der Ansicht war, daß das Argon mit dem Atomgewicht 20 nach dem Fluor kommen sollte und meinte, das periodische System MENDELEJEFF'S wäre *completamente demolito se l'argo avesse il peso atomico 40* (*Atti del R. Istituto Veneto* 6, 705, Marzo 1895), nennt er jetzt *forse inutili i conati per applicare all'argo e agli elementi inattivi la legge periodica, giacché mancando essi della proprietà fondamentale su cui il sistema stesso è basato, quello di dare origine a combinazioni, potrebbero benissimo non rientrare in un quadro, che presuppone come linea fondamentale la forma di combinazione* (*Gazz. chim. ital.* [1898] 28a, 82.) Der Zweifel, welcher in dem Geist eines ausgezeichneten Forschers nach dreijährigen experimentellen Studien über den Gegenstand (welcher zu der wahrscheinlichen Entdeckung des Coroniums geführt hat, *Rend. Acad. Linc. Roma.* [1898] 6, 73.) entstanden ist, hat mich bewogen, meine Überzeugung auszusprechen, welche sich nach der Entdeckung des Argons bei mir allmählich gebildet hat.

Florenz, Pharm.-chem. Laboratorium d. k. Istituto di Studi Superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1898.

Über das Hydrat des Titantrichlorids.

Von

E. POLIDORI.¹

EBELMENN war der erste, welcher das wasserfreie Titantrichlorid dargestellt hat.² Lange Zeit nachher haben FRIEDEL und GUÉRIN dieselbe Verbindung in Lösung erhalten, indem sie das Titantrichlorid mit molekularem Silber im Rohr einige Stunden auf 180° erhitzten und die erhaltene Reaktionsmasse mit Wasser behandelten.³ Zwanzig Jahre später nahm GLATZEL die Versuche von WEBER wieder auf und studierte die Einwirkung der Säuren auf metallisches Titan; er fand, daß dieses sich in Salzsäure zu einer violetten Flüssigkeit auflöst, welche, vorsichtig eingedampft, ein grünes, in Wasser mit violetter Farbe unvollständig lösliches Salz liefert. GLATZEL gab diesem Chlorid die Formel $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aber die Analysen sind unter einander wenig übereinstimmend.⁴ Später hat v. d. PFORDTEN durch Vermischung von TiCl_4 mit konzentrierter Salzsäure und Behandlung der Lösung mit Natriumamalgam ein violettes krystallinisches Pulver von Titantrichlorid erhalten, das er nicht analysierte.⁵

Ich habe versucht, zu sehen, ob das Titantrichlorid ein Hydrat mit 6 Molekülen Krystallwasser, analog denjenigen des Chrom- und des Vanadintrichlorids, zu geben vermag. Zu diesem Zweck habe ich das Titantrichlorid in 30%iger Salzsäure gelöst und die entstandene Lösung mit dem negativen Pol eines elektrischen Elementes reduziert, indem ich als positive Elektrode ein Kohlenstäbchen anwandte. Die intensiv violett gefärbte Flüssigkeit wurde durch Glaswolle filtriert und unter Abkühlung mit Salz und Schnee mit einem Strom trockenen Salzsäuregases behandelt. Man hat somit einen krystallinischen Niederschlag erhalten, der auf Thon gestrichen über Kalk getrocknet wurde.

Das so erhaltene krystallinische Titantrichlorid ist violett gefärbt,

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² *Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 386.

³ *Compt. rend.* 81, 890.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 9, 1832.

⁵ *Ann. Chem.* 237, 217.

äußerst leicht löslich in Wasser, fast zerfließlich. An trockener Luft oxydiert es sich sehr langsam und wird weiß; sehr rasch dagegen an feuchter Luft. Die Lösungen sind violett; sind sie neutral, so entfärben sie sich nach und nach und lassen normale Titan-oxychloride ausfallen; sind sie dagegen sauer, so bleiben sie längere Zeit gefärbt, und bei der Entfärbung trüben sie sich nicht. Die genannten Lösungen wirken energisch reduzierend; mit Ammoniak werden sie schwarz gefällt, der Niederschlag wird an der Luft aber bald blau und nach und nach weiß.

Dieses krystallinische Titanchlorid enthält viel Wasser. Seine quantitative Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Das Titan und das Chlor wurden in derselben Portion Substanz bestimmt; man behandelte ihre wässerige Lösung zuerst in der Wärme mit einigen Tropfen Salpetersäure, und zu der entfärbten Flüssigkeit fügte man dann einen sehr kleinen Überschuß Ammoniak hinzu. Man sammelte und wog die ausgeschiedene Titansäure, und in dem zuerst mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat bestimmte man durch Silbernitrat das Chlor. Behufs Bestimmung des Wassers wurde eine andere Portion der Substanz im Glasrohr mit calcinierter Soda erhitzt und die entwickelten Dämpfe durch in Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke aufgefangen.

I.	0.4760 g Substanz	gaben	0.1479 g TiO_2	und	0.7840 g AgCl .
II.	0.8088 g	„	„	0.2482 g	„
III.	0.8512 g	„	„	0.2684 g	„
IV.	0.5429 g	„	„	0.2201 g H_2O .	„
V.	0.6830 g	„	„	0.2839 g	„

Daraus berechnet man:

Gefunden:

			I.	II.	III.	IV.	V.
Ti	= 48	18.29 %	18.68	18.41	18.56	—	—
Cl_2	= 106.5	40.57 „	40.73	40.24	40.04	—	—
$6\text{H}_2\text{O}$	= 108	41.14 „	—	—	—	40.54	41.56

$$\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 262.5 \quad 100.00 \%$$

Die erhaltenen Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, daß die analysierte Verbindung die Formel $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ besitzt, d. h. das Titan in der Verbindungsform TiX_3 gleicht dem Chrom und dem Vanadium, wenn beide in derselben Verbindungsform vorkommen, und speziell auch in seinem hydrierten Chlorid.

Florenz, Pharmaz.-chem. Laborator. des Istituto di Studi Superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1898.

Über Sulfocyandoppelsalze des Vanadins mit Alkalimetall

Von

A. CIOCI.¹

In einer im vorigen Juli veröffentlichten Abhandlung² über Verbindungen des Vanadin der Form VX_3 haben die Herren J. LOCKE und G. H. EDWARDS auch das Kaliumvanadinsulfocyanat $V(SCN)_3 \cdot 3KSCN \cdot 4H_2O$ beschrieben. Da ich seit langer Zeit mit dem Studium der Sulfocyandoppelsalze des Vanadins mit den Metallen beschäftigt bin, so erachte ich es für zweckmässig, die bis jetzt erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, indem ich mir vorbehalte, den Gegenstand weiter zu untersuchen.

Kaliumvanadinsulfocyanat, $V(SCN)_3 \cdot 3KSCN \cdot 4H_2O$.

Um dieses Salz darzustellen, habe ich Vanadinsäureanhydrid mit Schwefelsäure, im Verhältniss von $V:SO_3$ zusammengemischt, fügte dann schweflige Säure hinzu und erhitzte auf dem Wasserbad. Nachdem die überschüssige schweflige Säure verjagt wurde, wurde die Flüssigkeit durch den negativen Pol eines Elementes lange reduziert, bis sie grün geworden war und durch Kaliumbichromat grün ausfiel, hierauf habe ich die berechnete Menge Kaliumrhodanid hinzugefügt und die erhaltene Flüssigkeit auf dem Wasserbade abgedampft.

Die erhaltene Masse wurde mit 95%igem Alkohol extrahiert, um den grössten Teil des Kaliumsulfats zu entfernen, die Lösung wieder eingedampft und mit Alkohol von neuem ausgezogen. Diese Operation zweimal angestellt, um ein sulfatfreies Produkt zu erhalten. Die Substanz wurde schliesslich aus Wasser krystallisiert.

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² Amer. Chem. Journ. 20, Nr. 7.

Das Kaliumvanadinsulfocyanat stellt angehäuften, lebhaften roten Kristalle mit wechselnden Reflexen dar; ihr Pulver ist dunkelrot. Es kristallisiert aus wässrigen, ziemlich konz. Lösungen mit vier Molekülen Wasser, die es beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, oder beim vorsichtigen Erhitzen auf 100° langsam verliert. Im wasserfreiem Zustand ist es ockerartig. Bei 110° fängt es an, sich unter Aufblähen zu zersetzen, nachher schmilzt es und läßt endlich nach dem Glühen eine schwarze Masse zurück, welche größtenteils aus mehr oder weniger reduzierter Vanadinsäure besteht. Es ist in Wasser äußerst leicht löslich; anfangs ist die Lösung braunrot, nach einiger Zeit wird sie aber grün. Erwärmt man diese Lösung, so wird sie wieder braunrot. Es ist endlich in Alkohol mit grüner Färbung löslich, ebenfalls mit grüner Farbe, aber wenig, in Äther.

Sowohl die frisch bereiteten, als auch die lange gestandenen Lösungen von Kaliumvanadinsulfocyanat geben mit Ammoniak, mit den Hydraten und Karbonaten der Alkalien und der alkalischen Erden, sowie mit dem Schwefelammonium einen Niederschlag von $V(OH)_3$, welcher sehr bald braun wird.

Sie werden durch die Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Mangan-, Kobalt-, und Nickelsalze nicht gefällt; nach Ansäuern mit Salzsäure färben sie die Eisenoxysalze blutrot und die entstandene Färbung wird vom Äther aufgenommen. Mit Kupfersulfat geben sie einen schwarzen Niederschlag und mit Mercuronitrat einen grauen; beide Niederschläge werden nach einiger Zeit weiß. Mit Bleiacetat findet nach längerer Zeit eine weiße Fällung statt; mit Silbernitrat eine rotbraune, welche nachher in violett und grau übergeht und durch Ammoniak schwarz wird.

Ich habe die quantitative Analyse des Kaliumvanadinsulfocyanats ausgeführt, indem ich das Wasser, das Kalium, das Vanadin und den Stickstoff bestimmt habe. Das Wasser wurde durch Gewichtsverlust beim Stehen der Substanz im Vakuum über Schwefelsäure (II) oder im Wassertrockenschrank (I) bestimmt. Um das Kalium zu bestimmen, habe ich zuerst das Vanadin durch Baryumkarbonat gefällt (I),¹ alsdann das gelöste Baryum durch Schwefelsäure entfernt, und aus dem Filtrat das Kalium als Sulfat erhalten und gewogen. Das Vanadin wurde durch eine $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

¹ A. PICCINI, „Über die Alaune des Vanadinsesquioxids“ (*Z. anorg. Chem.* 13, 442).

I. 0.3431 g Substanz verloren 0.0419 g Wasser und entfärbten 5.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KMnO_4 -Lösung.

II. 0.3979 g Substanz verloren 0.0490 g Wasser.

III. 0.5344 g Substanz entfärbten 9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KMnO_4 -Lösung.

IV. 0.4490 g Substanz gaben 0.2008 g K_2SO_4 und entfärbten 7.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KMnO_4 -Lösung.

V. 0.1677 g Substanz gaben 21 ccm Stickstoff bei 20° und 753.5 mm, entsprechend 0.0238 g.

Daraus erhält man:

Berechnet:			Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
V	= 51	8.67 %	8.62	—	8.59	8.52	—
K ₂	= 117	19.90 „	—	—	—	20.05	—
C ₆	= 72	12.25 „	—	—	—	—	—
N ₆	= 84	14.29 „	—	—	—	—	14.19
S ₆	= 192	32.65 „	—	—	—	—	—
4H ₂ O	= 72	12.24 „	12.21	12.31	—	—	—
$\text{V}(\text{SCN})_6 \cdot 3\text{KSCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 588$			100.00 %				

SPERANSKI, in seiner Abhandlung¹ über das Chromsulfocyanat und das Kaliumchromosulfocyanat, das er als ein komplexes Salz betrachtet, giebt für das Kaliumchromosulfocyanat die Werte der molekularen Gefrierpunktserniedrigung, welche sich denjenigen, welche man für ein komplexes Salz berechnen würde, nähern.

Ich habe auch, wie SPERANSKI, das Verhalten des Kaliumvanadinsulfocyanats durch die kryoskopische Methode untersucht und dabei die folgenden Werte erhalten:

Wasserfreie Substanz in 100 Teilen Wasser:	Gefrierpunkts- erniedrigung:	Molekulare Erniedrigung für die Formel $\text{V}(\text{SCN})_6 \cdot 3\text{KSCN}$ berechnet:
0.3270	0.115°	181.48
0.4822	0.160°	171.21
0.9014	0.270°	154.54
1.6758	0.490°	150.88
3.3320	0.920°	142.47
3.4278	0.940°	141.49

Aus den erhaltenen Werten, wie übrigens auch aus den chemischen Reaktionen, folgt, daß das Kaliumvanadinsulfocyanat das Verhalten eines Doppelsalzes zeigt und daß es in verdünnter wässriger Lösung fast vollständig gespalten wird. Die von mir untersuchten Lösungen waren gleich vor dem Versuch bereitet. Aus

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28, 338.

er Vergleichung obiger Werte mit denjenigen, welche SPERANSKI
r das Kaliumchromosulfocyanat erhalten hat, sieht man gleich, daß
e wässerigen Lösungen der beiden Salze sich in einer ganz ver-
hiedenen Weise verhalten. Das Kaliumchromosulfocyanat kann als
n komplexes, von der Chromosulfocycansäure abgeleitetes Salz be-
achtet werden, während das Kaliumvanadinsulfocyanat als ein
oppelsalz angesehen werden muß. Die von SPERANSKI erhaltenen
erte waren folgende:

Wasserfreies Salz in 100 Teilen Wasser:	Gefrierpunkts- erniedrigung:	Molekulare Erniedrigung für die Formel $\text{Cr}(\text{SCN})_3\text{K}_3$ berechnet:
0.4174	0.055°	80.52
0.6221	0.090°	74.83
1.068	0.145°	67.79
2.078	0.255°	63.49
4.119	0.485°	60.90
4.194	0.490°	60.44

Die Reaktionen, welche das Chromsalz zeigt, entsprechen voll-
ommen dem Verhalten eines komplexen Salzes.

Ammoniumvanadinsulfocyanat, $\text{V}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{SCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Um dieses Salz zu bereiten, habe ich die Methode befolgt,
elche ich für das entsprechende Kaliumsalz angewandt habe, d. h.
h habe zu einer Lösung von schwefelsaurem Vanadinsesquioxyd
e berechnete Menge Ammoniumsulfocyanat hinzugefügt, durch
lkohol das gebildete Ammonsulfat entfernt und das Salz endlich
us Wasser umkrystallisiert.

Das Ammoniumvanadinsulfocyanat stellt angehäuften, dunkelgrünen,
st schwarze Krystalle dar, die ein wechselndes Farbenspiel be-
tzen. In gepulvertem Zustande ist es blutrot. Es krystallisiert
us sehr konzentrierten Lösungen mit 4 Molekülen Wasser, welche
im Vakuum über Schwefelsäure verliert. Wasserfrei ist es oker-
tig. Über 100° erhitzt, verhält es sich wie das entsprechende
aliumsalz. Es ist in Wasser äußerst leicht mit rotbrauner Farbe
slich, die Lösung geht beim Stehen ins Grüne über, nimmt aber
eim Erhitzen die ursprüngliche Farbe wieder an.

Die Lösungen von Ammoniumvanadinsulfocyanat entwickeln
it Alkali Ammoniak und lassen einen bald braun werdenden Nieder-
schlag von $\text{V}(\text{OH})_3$ ausfallen. Mit den anderen Reagentien verhalten
e sich wie die Lösungen des entsprechenden Kaliumsalzes.

Bei der quantitativen Analyse des Salzes habe ich das Wasser, das Vanadin, das Ammoniak und den Stickstoff bestimmt. Das Ammoniak wurde durch Kali verdrängt, durch Salzsäure absorbiert und das gebildete Salmiak gewogen. Das Wasser habe ich aus dem Gewichtsverlust der Substanz beim Erhitzen auf 100° (I) oder beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure (II) bestimmt. Das Vanadin wurde durch $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung ermittelt. Die erhaltenen Resultate waren die folgenden:

I. 0.2115 g Substanz verloren 0.0286 g H₂O und entfärbten 4.05 ccm KMnO₄-Lösung.

II. 0.3524 g Substanz verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.0476 g H₂O.

III. 0.4247 g Substanz entfärbten: a) 8.15 ccm, b) 8.17 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KMnO₄-Lösung.

IV. 0.1383 g Substanz gaben 30.5 ccm Stickstoff bei 760 mm und 27.6° entsprechend 0.0335 g Stickstoff.

V. 0.4750 g gaben 0.1442 g Ammoniumchlorid.

Daraus berechnet man

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
V	= 9.71	9.77	—	a) 9.78 b) 9.81	—	—
3NH ₄	= 10.28	—	—	—	10.21	—
9N	= 24.00	—	—	—	—	24.22
4H ₂ O	= 13.72	13.52	13.51	—	—	—

Das Verhalten des Ammoniumvanadinsulfocyanats gegenüber den Reagentien ist gleich demjenigen eines Doppelsalzes, welches seine Komponenten gespalten ist. Das wird auch durch sein kryoskopisches Verhalten bestätigt, wie die hier mitgeteilten Zahlen zeigen:

Wasserfreies Salz in 100 Teilen Wasser:	Gefrierpunkts- erniedrigung:	Molekulare Erniedrigung für die Formel V(SCN) ₃ ·3NH ₄ SCN berechne
0.4444	0.180°	183.4
0.7290	0.290°	180.2
1.1676	0.455°	176.5
1.4519	0.555°	173.1
2.0399	0.755°	167.6

Für das Ammoniumchromosulfocyanat erhält man Zahlen, welche mit den für die Formel des komplexen Salzes, Cr(SCN)₃(NH₄)₃, berechneten sehr gut übereinstimmen. Ich behalte mir vor, dieselben zu veröffentlichen, sobald ich die Bestimmungen wiederholt habe werde.

Natriumvanadinsulfocyanat, $V(SCN)_3 \cdot 3NaSCN \cdot 12H_2O$.

Zu einer Lösung von schwefelsaurem Vanadinsesquioxid habe ich die berechnete Menge Natriumsulfocyanat hinzugefügt, das ich aus Rhodanammonium durch Ätznatron dargestellt hatte. Das entstandene Natriumsulfat wurde durch Alkohol eliminiert und das Doppelsalz aus Wasser umkrystallisiert.

Das Natriumvanadinsulfocyanat stellt groÙe, granatrote, krystallinische Tafeln dar; man kann es auch in ebenfalls granat-roten, krystallinischen Blättchen erhalten, die ein schönes wechselndes Farbenspiel besitzen. Die ersten krystallisieren aus äußerst konzentrierten Lösungen, die zweiten aus syrupdicken, übersättigten Lösungen: beide Modifikationen enthalten 12 Moleküle Wasser. Versucht man es zu pulverisieren, so erhält man eine teigige Masse, weil das sehr hygroskopische Salz aus der Luft die Feuchtigkeit anzieht.

Bei 100° oder im Vakuum über Schwefelsäure verliert es sein Krystallwasser, in welchem es bei 68° schmilzt. In wasserfreiem Zustande ist es ebenfalls okerartig. Bei 110° zersetzt es sich wie die schon früher beschriebenen analogen Salze, und gegenüber den Lösungsmitteln und den Reagentien verhält es sich genau wie jene.

Ich habe die quantitative Bestimmung des Vanadins, des Kohlenstoffes, des Wassers, des Natriums ausgeführt und dabei die folgenden Resultate erhalten:

I. 0.6462 g Substanz entfärbten 9.5 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. $KMnO_4$ -Lösung.

II. 0.4124 g Substanz entfärbten 6.08 „ „ „ „

III. 0.3540 g Substanz gaben 0.1087 g Na_2SO_4 .

IV. 0.4258 g Substanz gaben 0.1681 g CO_2 und 0.1368 g H_2O .

(Letzteres hatte saure Reaktion.)

V. 0.2600 g Substanz gaben 27.2 ccm Stickstoff bei 762 mm und 21.5° entsprechend 0.0315 g Stickstoff.

VI. 0.2142 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 763 mm und 15.4°, entsprechend 0.0261 g Stickstoff.

VII. 0.5422 g Substanz verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.1713 g H_2O und entfärbten 8.15 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. $KMnO_4$ -Lösung.

Aus obigen Daten berechnet man:

Berechnet:			Gefunden:						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
V	= 51	7.45 %	7.47	7.51	—	—	—	—	7.68
3Na	= 69	10.09 „	—	—	9.94	—	—	—	—
6C	= 72	10.53 „	—	—	—	10.75	—	—	—
6S	= 192	28.07 „	—	—	—	—	—	—	—
6N	= 84	12.28 „	—	—	—	—	12.15	12.20	—
12H ₂ O	= 216	31.58 „	—	—	—	32.12	—	—	31.47
$V(SCN)_3 \cdot 3NaSCN \cdot 12H_2O$	= 684	100.00							

Ich habe auch für die Lösungen des Natriumvanadinsulfocyanats die Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt; die erhaltenen Resultate folgen hier:

Wasserfreies Salz in 100 Teilen H_2O :	Gefrierpunkts- erniedrigung:	Molekulare Erniedrigung für die Formel $V(SCN)_3 \cdot 3NaSCN$ berechnet:
1.1141	0.360°	151.23
1.9686	0.640°	152.15
2.6501	0.845°	149.22
4.7654	1.460°	143.39

Diese Zahlen entsprechen dem Verhalten eines Doppelsalzes, das dem Natriumvanadinsulfocyanat zukommt. Sie bleiben konstant, auch nachdem die Lösungen einige Zeit gestanden haben.

Es muß bemerkt werden, daß, während das Kalium- und das Ammoniumvanadinsulfocyanat in ihrer Zusammensetzung, ihren physikalischen genschaften u. s. w. genau den analogen Chromsalzen entsprechen, das Natriumvanadinsulfocyanat eine verschiedene Anzahl Krystallwassermoleküle enthält, als das mit 7 Molekülen Krystallwasser von ROESLER beschriebene entsprechende Chromsalz.¹ Da ich von dieser Verschiedenheit gar nicht überzeugt war, stellte ich das Natriumchromsulfocyanat aufs neue dar und analysierte dasselbe wieder.

Natriumchromsulfocyanat, $CrNa_3(CSN)_6 \cdot 12H_2O$.

Das Natriumchromsulfocyanat wurde von ROESLER durch Einwirkung von Rhodannatrium, das er aus Rhodanammonium und Soda bereitet hatte, auf eine Lösung von Chromsulfat dargestellt; das entstandene Salz wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Ich habe das Salz in analoger Weise dargestellt, jedoch habe ich nach Entfernung des Natriumsulfats durch Alkohol das Doppelsalz aus Wasser umkrystallisiert. Aus den sehr konzentrierten Lösungen habe ich stets hellrote, krystallinische Tafeln mit 12 Molekülen Krystallwasser erhalten, die sie im Vakuum über Schwefelsäure oder im Trockenschrank bei 100° verlieren. Auch dieses Salz ist zerfließlich. In wasserfreiem Zustande ist es purpur-violett. Es zersetzt sich bei 110°. Es ist ferner in Wasser äußerst leicht löslich, die

¹ ROESLER, „Über einige Chromidschwefelcyanverbindungen“ (*Lieb. Ann.* 141, 189).

Lösung ist rot-violett, sie wird aber mit der Zeit, wenn sie hinlänglich verdünnt ist, grün; bei der Erwärmung nimmt sie jedoch ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Gegenüber den Reagentien verhält es sich wie das entsprechende Kaliumsalz.¹

Die Analyse des Natriumchromsulfocyanats wurde vollständig ausgeführt, indem ich auch die Sulfocyangruppe durch die Methode VOLHARD's nach Entfernung des Chroms durch Ammoniak bestimmte.

Die Resultate sind die folgenden:

I. 0.7009 g Substanz gaben 0.0802 g Cr_2O_3 ; das Filtrat und das Waschwasser wurden auf 500 ccm gebracht und 15 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 -Lösung verbrauchten a) 122.1 ccm, b) 122 ccm jener Lösung.

II. 0.7736 g Substanz gaben 0.0881 g Cr_2O_3 .

III. 1.0213 g „ „ 0.1158 g Cr_2O_3 .

IV. 0.7205 g Substanz verloren im Vakuum auf Schwefelsäure 0.2253 g Wasser und gaben 0.0833 g Cr_2O_3 . Das Filtrat und das Waschwasser wurden auf 500 ccm gebracht; 119.1 ccm dieser Lösung fällten 15 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung und 350 ccm derselben Lösung gaben 0.1612 g von Na_2SO_4 .

V. 0.8994 g Substanz verloren im Heizwassertrockenschrank 0.2827 g Wasser.

Daraus berechnet man

Berechnet:			Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
Cr	= 52	7.59 %	7.83	7.79	7.72	7.91	—
3Na	= 69	10.06 „	—	—	—	10.33	—
6SCN	= 348	50.82 „ a) 50.82 b) 50.86	—	—	—	50.69	—
12H ₂ O	= 216	31.53 „	—	—	—	31.27	31.41
<hr/> CrNa ₃ (SCN) ₆ = 685							
100.00							

Aus diesen meinen Versuchen folgt, daß das Natriumchromsulfocyanat analog dem entsprechenden Vanadinsalz, aus Wasser mit 12 Molekülen Krystallwasser krystallisiert. Man versteht leicht, wie ROESLER es mit wenigem Wasser erhielt, da dieser Forscher statt des reinen Wassers alkoholische Flüssigkeiten anwandte. Übrigens sind auch die von ihm mitgeteilten Analysen sehr wenig übereinstimmend und beweisen, daß das von ihm erhaltene Produkt nicht ganz rein war.

Die chemischen Reaktionen, sowie auch die kryoskopischen Bestimmungen beweisen, daß auch dieses Salz komplex ist. Die

¹ ROESLER und SPERANSKI, l. c.

bei den kryoskopischen Bestimmungen erhaltenen Werte sind die folgenden:

Wasserfreies Salz in 100 Teilen Wasser:	Gefrierpunkts- erniedrigung:	Molekulare Erniedrigung für die Formel $\text{Cr}(\text{SCN})_3\text{Na}_3$ berechnet:
0.7132	0.100°	65.76
1.2738	0.185°	68.11
1.7462	0.250°	67.14
2.1405	0.300°	65.73
2.7540	0.390°	66.41
3.2763	0.470°	67.28
3.2763 (nach 48 Stunden)	0.840°	120.24

Diese Werte beweisen, daß das Natriumchromsulfocyanat (wie die analogen Kalium- und Ammoniumverbindungen) das Verhalten eines komplexen Salzes zeigt, wenn seine Lösungen frisch bereit sind; bleiben aber die letzteren eine Zeit lang stehen, so wird das Salz nach einiger Zeit in seine Komponenten gespalten, indem es alsdann das Verhalten eines Doppelsalzes auch den chemischen Reagentien gegenüber aufweist.

Ich habe auch versucht, das Nickelvanadinsulfocyanat darzustellen, aber es ist mir nur gelungen, eine grünliche, syrupdicke Masse zu erhalten, welche auch nach längerer Zeit oder durch Abkühlen keine Krystalle abscheiden liefs. Es ist mir ebenfalls nicht gelungen, das Baryumvanadinsulfocyanat zu erhalten; statt dessen krystallisierte aus der Lösung das Baryumsulfocyanat und blieb in der Flüssigkeit das Vanadinsulfocyanat zurück.

Das einfache Vanadinsulfocyanat, das man aus Vanadinsesquioxidsulfat und Rhodanbaryum erhält, stellt eine grüne, syrupöse Masse dar, aus welcher sich keine Krystalle abscheiden.

Aus den oben beschriebenen Versuchen kann man folgern:

1. Das Vanadin vermag in seiner Verbindungsform VX_3 mit dem Sulfocyanwasserstoff Verbindungen zu geben, welche analoge Zusammensetzung und wahrscheinlich auch analoge krystallinische Form wie die entsprechenden Chromverbindungen besitzen.

2. Während die Chromsulfocyanate, den Versuchen von SPERANSKI und mir zufolge, sich in wässriger Lösung wie komplexe Salze verhalten, werden die Sulfocyandoppelsalze des Vanadins mit den Alkalimetallen in wässriger Lösung wie die Doppelsalze gespalten.

Durch diese Versuche wird wiederum die Analogie zwischen

den Verbindungen VX_3 und CrX_3 bestätigt, und man kann die Verschiedenheit in dem Verhalten ihrer wässerigen Lösungen durch die Verschiedenheit der Atomgewichte der Elemente erklären; dieser Verschiedenheit ist es zuzuschreiben, daß das Vanadinsesquioxyd ein basischeres Oxyd als das Chromsesquioxyd ist ($V(OH)_3$ in KOH unlöslich, $Cr(OH)_3$ löslich) und folglich, daß es weniger fähig ist, mit Sulfocyanwasserstoff eine komplexe Säure zu bilden.

Ich habe diesen Teil meiner Versuche, welcher beim Erscheinen der Arbeit der Herren J. LOCKE und H. EDWARDS abgeschlossen war, veröffentlicht, weil die genannten Forscher versprochen haben, auf den Gegenstand zurückzukommen. Da ich weitere Versuche im Gange habe, so behalte ich mir vor, darüber mitzuteilen, und es wird mir erfreulich sein, wenn die Versuchsergebnisse der beiden amerikanischen Chemiker die von mir, unabhängig von ihnen und vor ihnen erhaltenen Resultate bestätigen und erweitern werden.

Florenz, Pharm.-chem. Laborat. des k. Istituto di Studi Superiori.

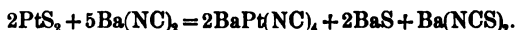
Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1898.

Baryumplatincyaur und iridiumfreies Platin.

Von

PAUL BERGSÖE.

Die bisher angegebenen Methoden zur Darstellung von Baryumplatincyaur, das zum grofsen Teil den Ausgangspunkt für die übrigen Platincyaurverbindungen bildet, sind beschwerlich und geben eine unsichere quantitative Ausbeute. QUADRAT fällt Kaliumplatincyaur — das sogenannte GMELIN'sche Salz — mit Cupridsulfat aus, wusch das gebildete geleeartige Kupfersalz aus und dekomponierte es mit einer kochenden Auflösung von Baryumhydroxyd. Hierdurch wurde Baryumplatincyaur gebildet, das man von dem ausgetrennten Kupferoxyd filtrierte. Auf dieselbe Weise stellte er Calcium- und Strontiumsalze dar. Die Entdeckung der Röntgenstrahlen lenkte wieder die Aufmerksamkeit auf diese Verbindungen und A. SCHERTEL¹ gab auch eine bessere Methode an. Nach derselben wird Baryumplatincyaur durch Auflösung des Platinsulfids in Baryumcyanid gebildet:



Das Filtrat von dem Platinsulfid, welches trotz Erwärmung nicht aufgelöst ist, enthält also zugleich Baryumsulfhydroxyd und Baryumrhodanid, von welchen das Salz durch Umkrystallisation gereinigt wird. Viel leichter werden die Doppelsalze der Platincyaur von divalenten Platinverbindungen gebildet. LITTON und SCHNEIDER² haben ein schwer lösliches Doppelsalz zwischen Platinsulfid und Baryumsulfat von der Formel $2(3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PtSO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ untersucht und angegeben, das dieses Salz mit Kaliumcyanid Kaliumplatin-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 1896, 204.

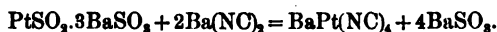
² „Über ein neues Platinoxidsalz“ (Ann. Chem. Pharm. 42, 316).

cyanür und Natriumsulfit bildet. Da nun das entsprechende Baryumplatinsulfit in Wasser so gut wie unlöslich ist und deswegen quantitativ dargestellt werden kann, so liegt es nahe, dasselbe anzuwenden, um durch Behandlung mit Baryumcyanid Baryumplatin-cyanür darzustellen. Da das gleichzeitig gebildete Baryumsulfit unlöslich ist und deswegen leicht entfernt werden kann, bekommt man das Baryumplatin-cyanür in einer Auflösung frei von anderen Stoffen.

Durch die beiden untenstehenden Darstellungsweisen, die ich an keiner anderen Stelle als angegeben habe finden können, erhält man Baryumplatin-cyanür in einer so gut wie quantitativen Ausbeute. Die Bildung des erwähnten Doppelsalzes geht vor sich durch Reduktion von Wasserstoffplatinchlorid mit schwefliger Säure nach der Gleichung:



Das Doppelsalz wird in Baryumcyanid gelöst:

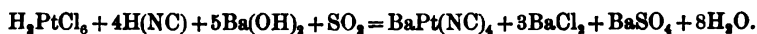


Die Darstellung ist folgende: 20 g Platin in Form von Wasserstoffplatinchlorid werden in 500 ccm Wasser aufgelöst und 250 g Baryumhydroxyd, aufgelöst in einem Liter warmem Wasser, hinzugesetzt. Während des Erwärmens wird schweflige Säure hinzugeleitet, das schwach gelbliche Doppelsalz scheidet sich als reichlicher Niederschlag aus; man fährt mit der Zuleitung der schwefligen Säure fort, bis deutlich saure Reaktion eingetreten ist. Der Kolben steht bis zum nächsten Tage und man setzt darauf Baryumhydroxyd zur alkalischen Reaktion hinzu. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit soll dann farblos sein; ist dieselbe gelb, so ist nicht alles Wasserstoffplatinchlorid reduziert und man muß wieder schweflige Säure und Baryumhydroxyd hinzusetzen. Darnach wird der Niederschlag auf einen Filter gebracht und ausgewaschen. Derselbe besteht aus dem besprochenen Doppelsalze, Baryumsulfat und Baryumsulfit.

Es wird mit einer Auflösung von Baryumcyanid digeriert, welche man sich dadurch verschaffen kann, daß man 90 g Baryumhydroxyd in 1 Liter Wasser auflöst und 9 g Cyanwasserstoff (in Wasser gelöst) zusetzt. Die Reaktion geht bereits in der Kälte vor sich, aber eine Stunde auf Wasserbad erhitzt wird der Niederschlag weniger voluminös und ist leichter auszuwaschen. Darauf leitet man Kohlensäure hinzu, indem man den Kolben auf dem Wasserbade

stehen läßt. Hierdurch wird der Überschufs von Cyanwasserstoff ausgetrieben und Baryumkarbonat gebildet. Nach Abkühlung wird von dem unauflöslichen Baryumsulfat Baryumsulfid und Baryumkarbonat filtriert und die Auflösung eingedampft. Nach der Abkühlung wird $\text{BaPt}(\text{NC})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ausgeschieden. Die Mutterlauge wird eingedampft und giebt bei Abkühlung wieder Krystalle. Auf diese Weise erhält man von 20 g Platin 49—50 g Baryumplatincyänür.

Einen Mangel hat die Methode, indem das Sulfitdoppelsalz so voluminös ist, daß eine Auswaschung durch Dekantierung unmöglich ist, wenn es sich um einigermassen beträchtliche Mengen Platin handelt und eine Auswaschung auf einem Filter ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt. Dieser Umstand brachte mich auf den Gedanken, ob es nicht möglich sei, die beiden Prozesse zu einem zu vereinigen und darnach das Baryumplatincyänür durch Krystallisation vom Baryumchlorid zu trennen. Es zeigte sich, daß die Bildung von Baryumplatincyänür quantitativ vor sich ging nach der Gleichung:



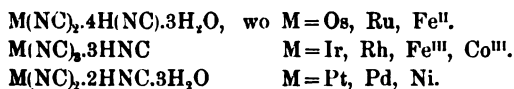
Man braucht also nur einer Auflösung von Wasserstoffplatinchlorid die berechnete Menge Baryumhydroxyd und Cyanwasserstoff hinzuzusetzen und darauf unter Erwärmung schweflige Säure zuzuleiten, bis die Flüssigkeit farblos ist.

Nachdem das Baryumsulfat von der warmen Auflösung filtriert und diese etwas eingedampft ist, scheidet sich beim Abkühlen Baryumplatincyänür aus, und zwar fast vollständig, da es in einer kalten Baryumchloridauflösung sehr schwer löslich ist.

Die nun gebräuchliche Darstellung von reinem Platin, nämlich durch Umkrystallisation von Natriumchlorid von einer 1%igen Natriumkarbonatauflösung, ist eine Verbesserung der Methode SCHNEIDER's. Dieser fand nämlich, daß man durch Kochen von Wasserstoffplatinchlorid mit Natriumoxyd und Reduzieren des Natriumhypochlorids mit Alkohol alle Platinmetalle, mit Ausnahme des Platin selbst, zu niederen Chlorverbindungen, die in der Auflösung bleiben, überführen könnte, wenn das Platin mit Ammoniumchlorid ausgeschieden wird. FINCKNER bildet Natriumplatinchlorid und krystallisiert dies von einer 1%igen Natriumkarbonatauflösung um. Hierbei bildet Iridium einen Niederschlag; es wird abfil-

tert und nach Abkühlung werden die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Tuchfilter gewaschen. Der Prozess wird wiederholt, solange der erwähnte iridiumhaltige Bodensatz sich bildet. Diese Methoden, von denen die letztere in HERÆUS' Platinaffinerie in Hanau zur Darstellung von „chemisch reinem“ Platin benutzt wird, sind mit grösster Sorgfalt von F. MYLIUS und F. FÖRSTER¹ untersucht worden. Die Arbeit wurde dadurch veranlaßt, daß man zu einigen Versuchen über VIOLLE's Lichteinheit grössere Mengen reinen Platins benutzte. Diese Forscher kamen zu dem Resultat, daß das durch die letzte Methode dargestellte Platin 99.99⁰/₁₀₀ enthielt, ein bisher erreichtes Resultat.

Die grosse Leichtlöslichkeit des Natriumplatinchlorids muß doch bewirken, daß die Ausbeute bei dieser Methode eine verhältnismässig geringe bleibt, besonders da ja eine wiederholte Umkrystallisation notwendig ist. Man sollte meinen, daß die Doppelcyanide von Platinmetallen besonders günstige Bedingungen für eine Trennung durch gebrochene Krystallisation darböten. MARTIUS,² der die Doppelcyanide der Platinmetalle untersucht hat, hat nämlich gezeigt, daß diese nach der natürlichen Gruppierung der Platinmetalle in 3 Reihen aufgestellt werden können:



Die beiden ersten Gruppen sind isomorph mit beziehungsweise Ferro- und Ferridcyankalium. Er fand weiter, daß von einer Mischung von Baryumplatincyanür und Baryumiridiumcyanür zuerst die Platinverbindung und später die sehr leicht lösliche Iridiumverbindung auskrystallisierte. Da die beiden Salze sehr leicht von einander erkennbar waren, konnten die Krystalle sortiert werden. Die beiden Verbindungen wurden durch Kochen von Cuproplatincyanür und Cuproiridiumcyanür mit Baryumhydroxyd dargestellt.

Von allen Doppelsalzen des Platincyanürs eignet sich die Baryumverbindung am besten zur Reinigung durch Umkrystallisation, da dieselbe in 3—4 Teilen kochendem Wasser und ca. 30 Teilen kaltem Wasser löslich ist. Von allen Metallen trennt sich Iridium am schwersten vom Platin; um deswegen zu versuchen, ob es auf diesem Wege möglich sei, iridiumfreies Platin darzustellen,

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 1892, 665.

² „Über einige Cyanverbindungen der Platinmetalle“ (Lieb. Ann. 117, 369).

und um zu untersuchen, in welchem Grade das Iridiumsalz bei der Umkrystallisation mitgerissen wird, habe ich auf dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt untenstehende Versuche und Analysen vorgenommen und bitte ich Herrn Prof. S. M. JÖRGENSEE dafür meinen besten Dank anzunehmen.

Zur quantitativen Bestimmung von Iridium neben Platin diene ein Farbenvergleich zwischen dem Kaliumplatinchlorid und einem Kaliumplatinchlorid mit bekanntem Iridiumgehalt. Eine sehr geringe Menge Iridium verändert nämlich die Farbe desselben sehr kenntlich, da Kaliumiridiumchlorid schwarz und Kaliumplatinchlorid blaßgelb ist. Die geringste Menge Iridium, die auf diese Weise bestimmt werden konnte, war 0.1 %. Die Platinauflösungen mit bekanntem Iridiumgehalte werden dargestellt, indem man einem bestimmten Quantum einer reinen Platinauflösung eine berechnete Menge einer 20 %igen Platiniridiumauflösung hinzusetzt. Diese waren in Büretten angebracht und auf folgende Weise dargestellt:

Die Platinauflösung: „Reines Platin“ war umgebildet zu Wasserstoffplatinchlorid, von diesem war mit schwefliger Säure und Baryumhydroxyd das erwähnte Baryumplatinsulfit dargestellt. Durch Auflösung desselben in Baryumcyanid wurde Baryumplatincyanür dargestellt, dieses wurde dreimal umkrystallisiert und aller Baryt mit Ammoniumkarbonat gefällt. Die Auflösung, welche also Ammoniumplatincyanür enthielt, wurde bis zur Trockenheit eingedampft, der Eindampfungsrest geglüht und 10 g des gebundenen Platinschwammes in Königswasser aufgelöst, bis zur Trockenheit eingedampft, aufgelöst und mit Chlorwasser gekocht. Hiervon wurde eine Wasserstoffplatinchloridauflösung hergestellt, von der jeder Kubikcentimeter $\frac{10}{250}$ g Platin enthielt.

Die Platiniridiumauflösung: Ich verwandte 5 g einer von HERAEUS in Hanau gelieferten Platiniridiumlegierung mit einem Gehalt von 20 % Iridium. Diese Legierung war dargestellt, indem genau 80 Teile reines Platin und 20 Teile reines Iridium zusammengeschmolzen waren. Da es sich zeigte, daß eine solche Legierung sich nicht in Königswasser auflösen liefs, wurde dieselbe außerdem mit dem 10 maligen eigenen Gewicht reinen Zinks legiert, indem man letzteres in einem Porzellantiegel schmolz, der Legierung ein wenig Ammoniumchlorid zusetzte und darauf eine halbe Stunde bis zur Rotglut erhitzte. Der Überschufs von Zink wurde in Salzsäure aufgelöst, und das feine Metallpulver liefs sich nun leicht und vollständig in Königswasser auflösen. Dieses wurde abgedampft,

l nun wurde wie früher mit Chlorwasser gekocht. Die Auflösung wurde zu einer Konzentration gebracht, bei welcher jeder Kubikcentimeter $\frac{4}{250}$ g Platin und $\frac{1}{250}$ g Iridium enthielt. Aus diesem wurde wieder eine Auflösung dargestellt, welche „ $\frac{1}{10}$ -normal“ war und von welcher jeder Kubikcentimeter also $\frac{4}{2500}$ g Platin und $\frac{1}{2500}$ g Iridium enthielt.

Von diesen drei Auflösungen können also andere mit bekanntem Iridiumgehalte hergestellt werden. Die letzte Auflösung wurde benutzt, wenn ein Iridiumgehalt zwischen 0.1—2 % geschaffen werden sollte.

Es zeigte sich inzwischen, daß man, um einen genauen Vergleich zwischen den Farben der beiden Niederschläge vornehmen zu können, dafür sorgen mußte, daß diese unter absolut gleichen Umständen gefällt waren, d. h. Konzentration, Temperatur und die Menge der zum Fällern gebrauchten Kaliumchloridauflösung mußte jedesmal dieselbe sein.

Eine Analyse wurde folgendermaßen vorgenommen: Die Auflösung wurde zu einer Konzentration gebracht, die auf das genaueste der ersten Auflösung entsprach. Darauf wurde zunächst derselbe Rauminhalt absoluter Alkohol und unmittelbar darnach — ebenfalls derselbe Rauminhalt — gesättigte Kaliumchloridauflösung zugesetzt. Das Reagensglas wurde darnach fortgestellt, damit der Niederschlag sich sammeln konnte und dieser mit einer Farbenskala, aus welchem Niederschläge mit 0.0—0.1—0.2 % Iridium bestehend, verglichen, dargestellt von den obengenannten Auflösungen durch Fällung mit Kaliumchlorid nach Zusatz von Alkohol auf genau dieselbe Weise. Hierdurch konnten zwei Grenzen bestimmt werden, zwischen denen der Prozentinhalt lag, und durch Darstellung neuer Niederschläge mit einem Iridium innerhalb der gefundenen Grenzen konnten diese noch enger gezogen werden. Auf diese Weise konnte eine Platiniridiumanalyse in verhältnismäßig kurzer Zeit vollendet werden.

Wenn es sich um Analysen handelte, in denen der Iridiumgehalt so gering war, daß derselbe sich nicht durch diese Methode nachweisen liefs, also unter 0.1 %, benutzte ich das von DEVILLE und STASS angegebene Verfahren, daselbe, welches MYLIUS und ROERSTED zu den erwähnten Versuchen gebrauchten. Nach demselben wird das Platin mit seinem zehnfachen Gewicht an reinem Blei in einem Tiegel von Retortenkohle geschmolzen und in vier bis fünf Stunden auf einer Temperatur von ca. 1000° gehalten. Da

es unmöglich ist, sich eisenfreie Retortenkohle zu verschaffen und da dieselbe durch ihren Eisengehalt die Legierung verunreinigt und nach MYLIUS' und FORSTER'S Angaben leicht zu einer zu hohen Iridiumbestimmung Anlaß geben kann, gebrauchte ich einen Porzellantiegel und eine Atmosphäre von Leuchtgas. Die gebildete Bleilegierung wird nun mit ganz verdünnter Salpetersäure behandelt, bis die Luftentwicklung aufgehört hat. Die Bleinitratverbindung wird davon dekantiert und das Metallpulver mit ganz verdünntem Königswasser auf dem Wasserbade behandelt: 2 Vol. Salpetersäure, 8 Vol. Salzsäure und 90 Vol. Wasser. Hierdurch wird das Platin und der Rest des Bleis aufgelöst, während Iridium und Ruthenium zurückbleiben. Der Prozeß erfordert sieben Stunden. Um Spuren von Silikaten zu entfernen, welche vom Porzellantiegel herrühren konnten, wurde das zurückgebliebene Iridium, nachdem es auf einem Filter gesammelt worden war, zu wiederholten Malen mit Flußsäure gewaschen. Nachdem es getrocknet, verkohlt und bis zum Verbrennen der Kohle geglüht ist, wird es mit Leuchtgas reduziert und gewogen. Die Probe ist ungemein scharf; DEVILLE und STASS konnten 0.03% Iridium nachweisen. Da es sich bei den hier vorliegenden Analysen um Bestimmung von rein minimalen Mengen handelte, nahm ich keine Trennung von Iridium und Ruthenium vor, sondern bestimmte alles nach dem ersten.

Das zur Legierung angewandte Blei muß absolut rein sein; ich stellte dasselbe durch Reduktion von Bleikarbonat mit Kaliumcyanid her. Ersteres war durch Fällen von Bleiacetat mit Schwefelsäure gebildet, das Bleisulfat wurde ausgewaschen und mit Ammoniumkarbonatauflösung gekocht. Die Präparationen und die darauf folgenden Analysen führte ich folgendermaßen aus:

40 g Platin mit Spuren von Iridium wurden noch mehr mit 0.25 g Iridium verunreinigt, in Königswasser aufgelöst, abgedampft und in 1 Liter Wasser aufgelöst. Es wurden 20 g Cyanwasserstoff zugesetzt und zuletzt auf dem Wasserbade schweflige Säure hinzugeleitet. Die gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwand nach und nach, nahm zuletzt einen grünlichen Ton an und wurde schwach unklar. Diese Unklarheit scheint durch den Iridiumgehalt hervorgerufen zu sein. Ein Luftstrom trieb den Überschufs von schwefliger Säure aus, es wurde Baryt zur alkalischen Reaktion hinzugesetzt und etwas eingedampft. Darauf wurde Cyanwasserstoff hinzugesetzt, bis der Geruch zu spüren war und das Baryumsulfat, von dem ange-

men wurde, daß es beim Fällen die erwähnte grüne Unklarheit gerissen hatte, abfiltriert. Bei der Abkühlung unter Umrühren die Baryumplatincyannür ausgeschieden. Die Mutterlauge wurde einem Tuchfilter entfernt und mit ein wenig Wasser und Alkohol gewaschen. Der Mutterlauge wurde der doppelte Raumteil Alkohol hinzugesetzt und nach Entfernung des ausgeschiedenen Baryumchlorids auf einem Tuchfilter wurde das Filtrat bis zur Trockenheit eingedampft. Die Eindampfungsreste wurden mit dem doppelten Gewichte Natriumkarbonat gemischt und in einem Zellantiegel geschmolzen. Das reduzierte Metall sammelte sich in einer ziemlich kompakten Masse auf dem Boden an, so daß der geschmolzene Teil abgegossen werden konnte. Derselbe wurde mit Salzsäure behandelt und auf einem Filter mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Gewicht betrug 0.7 g, was der Schwereaufmerksamkeit des Baryumcyanürs in Baryumchlorid zuzuschreiben ist. Nachdem auf gewöhnliche Weise mit Zink legiert worden und der Verschufs desselben wieder aufgelöst war, wurde die gebildete Platin-Iridiumlegierung in Königswasser aufgelöst und analysiert.

Das Baryumplatincyannür wurde dreimal umkrystallisiert und jedesmal wurde die Mutterlauge $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingedampft. Die durch die Abkühlung ausgeschiedenen Krystalle wurden, nachdem sie sorgfältig gewaschen waren, dem Hauptprodukte zugesetzt. Die Mutterlauge wurde bis zur Trockenheit eingedampft und die Eindampfungsreste wie früher mit Natriumkarbonat geschmolzen. Das erst erwähnte Bariumsulfat, von dem angenommen werden mußte, daß es außer dem mitgerissenen Platinocyannüre etwas Iridium enthielt, wurde ebenfalls mit Natriumkarbonat geschmolzen und auf dieselbe Weise behandelt. Die 3. und 4. Mutterlauge wurde nach DEVILLE-STASS' Methode analysiert:

Die Analyse stellte sich also:

Das Bariumsulfat enthält 2.5 g Platiniridium mit 2.00 % Ir.					
1. Mutterlauge	„	0.7 g	„	„	29.00 „ „
2. „	„	2.0 g	„	„	0.25 „ „
3. „	„	3.08 g	„	„	0.08 „ „
4. „	„	1.45 g	„	weniger als	0.03 „ „

Berechnet man hiernach die Mengen von Iridium und Platin, bekommt man:

Im Baryumsulfat	2.45 g Pt	und	0.05 g Ir.
1. Mutterlauge	0.50 g Pt	„	0.20 g „
2. „	1.995 g Pt	„	0.005 g „
3. „	3.070 g Pt	„	0.0026 g „
4. „	1.450 g Pt	wenig. als	0.0005 g „
78 g Ba.Pt.(NC) ₄ entspricht	30.0 g		
	Summa		0.27 g
Verlust bei der Präparation	0.53 g		
	40.00 g.		

Wie aus den angeführten Zahlen ersichtlich, sind im ganzen 0.27 g Iridium gefunden, während den Platin nur 0.25 g zugesetzt wurde; es muß jedoch daran erinnert werden, daß dasselbe im voraus eine Spur Iridium enthielt, von dem der höhere Wert herrührt.

Die Ausbeute von BaPt(NC)₄.4H₂O betrug nach den 4 Krystallisationen 78 g. Dies würde bei der Reduktion 30 g Platin geben, in dem kein Iridium nachgewiesen werden kann, also 75 % der angewandten Menge, ein Resultat, welches sicher nicht bei Reinigung durch Natriumplatinchlorid erreicht werden kann. Man muß annehmen, daß Spuren von Osmium, Ruthenium und Rhodium vollständig analog mit dem Iridium entfernt worden sind, was jedoch erst durch spätere Untersuchungen erwiesen werden soll. Die Cyandoppelsalze dieser Metalle gehören ja den Ferro- und Ferridgruppen an. Das einzige Platinmetall, von welchem man zu fürchten hat, ist Palladium, dessen Cyandoppelsalz mit dem des Platin isomorph ist. Glücklicherweise ist jedoch Palladium gerade das Metall, welches durch die gewöhnlichen Reinigungsmethoden am leichtesten und vollständigsten vom Platin getrennt werden kann.

Zum Schluss bitte ich Herrn cand. mag. S. P. L. SÖRENSEN meinen besten Dank für seine wertvolle Hilfe während meiner Arbeit entgegenzunehmen.

Kopenhagen, Oktober 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. November 1898.

Ergänzung

zum Verzeichnis der Veröffentlichungen von GERHARD KRÜSS.

Mit dem Beitrage, welchen GERHARD KRÜSS zu der vor kurzem erschienenen 3. Abteilung des 1. Bandes von „GRAHAM-OTTO's Lehrbuch der Chemie“ geliefert hat, ist dessen litterarischer Nachlaß erschöpft. Ich bringe deshalb jetzt einen Nachtrag zu dem im 8. Bande S. 250 (1895) erschienenen Verzeichnis seiner Veröffentlichungen, in welchem nicht nur die nach seinem Tode erschienenen Arbeiten, sondern auch diejenigen früheren aufgenommen sind, welche in jenes Verzeichnis versehentlich nicht mit aufgenommen wurden. Um ihren historischen Platz in Bezug auf die damalige Zusammenstellung zu bezeichnen, sind diese in die Numerierung jener Liste eingeschaltet.

- 1a. Über die Schwefelverbindungen des Molybdäns [Promotionsschrift]. (*Lieb. Ann.* [1884] 225, 1—57.)
- 11b. Untersuchungen über das Uran, von CLEMENS ZIMMERMANN mit G. ALIBEGOFF. (*Lieb. Ann.* [1886] 232, 278—324.)
- 11c. Über das Atomgewicht des Kobalts und des Nickels (von CLEMENS ZIMMERMANN) (mit G. ALIBEGOFF). (*Lieb. Ann.* [1886] 232, 324—347.)
- 14a. Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes [Habilitationsschrift, München 1886].
- 34a. Die Komponenten der Absorptionsspektren erzeugenden seltenen Erden IV, (mit L. F. NILSON). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1888] 21, 585—588.)
- 65a. Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure. (*Z. anorg. Chem.* [1893] 4, 111—116.)
- 70. Die Schwermetallsalze der Bichromsäure (mit OSKAR UNGER). (*Z. anorg. Chem.* [1895] 8, 452—463.)
- 71. Eine neue Methode der quantitativen Spektralanalyse (mit H. KRÜSS). (*Z. anorg. Chem.* [1895] 9, 31—43.)
- 72. Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspektrum organischer Verbindungen. Nachtrag. (*Zeitschr. phys. Chem.* [1895], 18, 559.)
- 73. Zur Chemie des Thoriums. Herausgegeben von W. PALMAER. (*Z. anorg. Chem.* [1897] 14, 361, u. *Vhdlg. d. kgl. Akad. Stockholm* [1897] 141.)
- 74. Beziehungen zwischen der chemischen Natur und den Spektren einfacher und zusammengesetzter Körper (mit H. KRÜSS). (*GRAHAM-OTTO's Lehrb. d. Chem.* [1898] 1 (3. Abtlg.), 669—702.)

Dr. HUGO KRÜSS.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1898.

Über rotes Kaliumkupferchlorid.

Von

MAX GRÖGER.

Ein wasserfreies Kaliumkupferchlorid $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$ wurde von W. MEYERHOFFER bei Untersuchung der umkehrbaren Verwandlungen des Cupridikaliumchlorids durch Wärme entdeckt und von ihm durch Zusammenschmelzen der beiden Bestandteile im richtigen Mengenverhältnisse¹ in braunen Krystallnadeln erhalten und später auch durch Krystallisation aus Essigsäurelösung bei höherer Temperatur dargestellt.²

Die Bildung einer Verbindung von gleicher Zusammensetzung beobachtete ich bei der Einwirkung einer salzsauren Lösung von Kupferchlorid auf Kaliumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Schüttelt man gepulvertes Kaliumchlorid mit einer Lösung von Kupferchlorid in rauchender Salzsäure, so entsteht ein tiefroter krystallinischer Niederschlag, der sich an feuchter Luft rasch grün färbt, bei Luftausschluss aber mit konzentrierter Salzsäure, ohne eine Farbenänderung zu erleiden, auswaschen läßt; in einem größeren Überschufs konzentrierter Salzsäure ist er vollständig zu einer gelben Flüssigkeit löslich.

Um das für die Darstellung der Verbindung günstigste Mengenverhältnis der beiden Salze zu ermitteln, wurden in verschlossenen Röhrchen je 1 Centigrammmolekül krystallisiertes Kupferchlorid, gelöst in 5 ccm Salzsäure (von der Dichte 1.19), mit 0.5 bzw. 1, 2, 3 und 4 Centigrammmolekülen feinzerriebenen, trockenen Kaliumchlorids auf der Schüttelmaschine durch 2 Stunden kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Absetzen des Niederschlages war die darüberstehende Lösung im ersten Röhrchen dunkelbraun, im zweiten

¹ *Chem. Centralbl.* (1889) 1, 738.

² *Chem. Centralbl.* (1891) 1 744.

räunlichgrün, in den übrigen hellgelbgrün; der Absatz war im ersten und zweiten Röhrchen gleichförmig dunkelrot, in den übrigen mit grünen Krystallkörnern untermengt. Da der rote Niederschlag vermutlich aus der Vereinigung nichtdissozierten Kupferchlorids mit Kaliumchlorid hervorgeht, so war aus der Farbe der Lösung zu schließen, daß auf ein Molekül Kaliumchlorid etwa ein Molekül Kupferchlorid verbraucht wird.

Zur Darstellung einer größeren Menge des Niederschlages wurden nun 10 g krystallisiertes Kupferchlorid, 4 g feingepulvertes Kaliumchlorid und 50 ccm konzentrierter Salzsäure in verschlossenem Gefäß durch 3 Stunden auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Um den entstandenen Niederschlag bei möglichstem Luftausschluß zu filtrieren, wurde auf einen Filtrierkolben ein Kautschukstöpsel mit einem ziemlich hohen Filtrierröhrchen aufgesetzt, dieses oben durch einen Stöpsel mit Glasrohr verschlossen und letzteres durch einen Schlauch mit dem Saugrohr des Kolbens verbunden. In der Spitze des Filtrierröhrchens lag eine lose anschließende Glasperle. Nach dem Lüften des Stöpsels im Filtrierröhrchen wurde die Flüssigkeit mit dem Niederschlag rasch eingegossen und das Röhrchen sofort wieder verschlossen. Nach dem Abtropfen der Mutterlauge wurde in gleicher Weise mit kleinen Mengen konzentrierter Salzsäure wiederholt ausgewaschen, bis die Flüssigkeit rein gelb in den Filtrierkolben abtropfte. Der Niederschlag blieb anscheinend unverändert, sank aber stark zusammen. Hierauf wurde der ganze Inhalt des Filtrierröhrchens in Wasser gelöst und in der Lösung das Verhältnis zwischen Kupfer und Kalium ermittelt. Zu diesem Zweck wurde die blaue Lösung eingedampft, der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, der Überschufs der Schwefelsäure abgeraucht und die entstandenen Sulfate in Wasser gelöst. Aus der schwach schwefelsauren Lösung wurde das Kupfer elektroytisch gefällt und die vom ausgeschiedenen Kupfer abgegossene Lösung von Kaliumsulfat zur Trockne verdampft, der Rückstand bis zur Vertreibung der überschüssigen Schwefelsäure erhitzt, schwach geglüht und gewogen. Auf 0.2428 g Kupfer wurden 0.3948 g Kaliumsulfat gefunden, entsprechend dem Atomverhältnis $\text{Cu}:\text{K} = 1:1.18$.

Bei einem zweiten Versuche wurde ein sehr großer Überschufs von Kupferchlorid verwendet (40 g Kupferchlorid, 10 g Kaliumchlorid und 80 ccm konzentrierter Salzsäure), sonst aber in gleicher Weise verfahren. Auf 0.6237 g Kupfer wurden 0.9718 g Kaliumsulfat gefunden, entsprechend dem Atomverhältnis $\text{Cu}:\text{K} = 1:1.13$.

Da wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumchlorids und der roten Verbindung in der Salzsäure der Mehrgehalt des Niederschlages an Kaliumchlorid, gegenüber der erwarteten Menge, möglicherweise davon herrührt, daß letzterer noch eine kleine Menge Kaliumchlorid mechanisch einschließt, so wurde versucht, mit größeren Verdünnungen zu arbeiten. Bei Anwendung größerer Mengen Salzsäure gelingt es, die Verbindung in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. 3 g feinerzrriebenes Kaliumchlorid wurden auf dem Boden eines Kölbchens ausgebreitet, mit einer Lösung von 12 g krystallisiertem Kupferchlorid in 100 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen, das Kölbchen luftdicht verschlossen und ruhig stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit wurde, um die Bildung eines zusammenhängenden Krystallkuchens zu verhindern, umgeschwenkt. Nach mehreren Tagen hatten sich in der klaren, braungrünen Flüssigkeit große Mengen feiner, granatroter Krystallnadeln ausgeschieden. Die Krystalle wurden in der oben angegebenen Weise gesammelt, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen, in Wasser gelöst und die Lösung untersucht. Auf 0.3160 g Kupfer wurden 0.4926 g Kaliumsulfat gefunden, entsprechend dem Atomverhältnis $\text{Cu}:\text{K} = 1:1.13$. Da in diesem Falle ein mechanischer Einschluss von ungelöstem Kaliumchlorid ausgeschlossen ist, so geht daraus hervor, falls der Verbindung die Zusammensetzung $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ zukommt, daß sie in der konzentrierten Salzsäure nicht ganz unverändert löslich ist, sondern, daß ihr beim Auswaschen damit etwas mehr Kupferchlorid als Kaliumchlorid entzogen wird. Dies findet seine Bestätigung darin, daß in der roten Krystallmasse, welche kurz nach dem Auswaschen mit Salzsäure ganz gleichförmig aussieht, beim Aufbewahren im luftdicht verschlossenen Filtrierröhrchen sich nach und nach grüne Krystallkörner bilden. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn die Krystallmasse im Exsiccator über Schwefelsäure ausgetrocknet wird. Die einmal trocken gewordene Masse bleibt an der Luft unverändert. Die grünen Krystallkörner, aus der getrockneten Masse ausgelesen, zeigten bei der Untersuchung die Zusammensetzung des blauen Hydrats $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; die grüne Farbe derselben rührt von anhaftendem Kupferchlorid her. Die mit Salzsäure durchfeuchtete Krystallmasse geht in feuchter Luft ganz in ein grüngefärbtes Gemenge von diesem Cupridikaliumchlorid und Cuprichlorid über. Die rote Verbindung ist aber neben Salzsäure, welche Kupferchlorid gelöst enthält, beständig. Bei mehrtägiger Einwirkung von 2 g Kaliumchlorid, 8 g Kupferchlorid und 130 ccm konzentrierter Salzsäure wurden besonders schön ausgebildete

Krystallnadeln erhalten, welche, samt der Mutterlauge in das Filtrierröhrchen gebracht, nach dem Abtropfen derselben durch Eindrücken eines passenden Glasstabes stark ausgeprefst, vor der Luftpumpe im getrockneten Luftstrom abgesogen und, ohne mit Salzsäure auszuwaschen, sofort in den Vakuumexsiccator über Schwefelsäure gebracht wurden. Die trockene Substanz wurde analysiert, und zwar Kupfer und Kalium wie oben, Chlor durch Fällung der wässerigen Lösung mit Silbernitrat bestimmt.

0.5605 g Substanz gaben 0.1705 g Cu und 0.2320 g K_2SO_4 ,

0.3055 g Substanz gaben 0.6305 g AgCl,

entsprechend

Cu 30.42, K 18.55 und Cl 51.03 v. H.

gegen

Cu 30.33, K 18.75 und Cl 50.94 v. H.,

welche die Formel $CuKCl_2$ verlangt.

Gegenüber der Leichtigkeit, mit welcher Kaliumchlorid sich mit Kupferchlorid in salzsaurer Lösung verbindet, ist noch bemerkenswert, daß eine solche Lösung auf Natriumchlorid nicht einwirkt.

Wien, Chemisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1898.

Die Verflüchtigung des Osmiums als OsO_4 im Luft- oder Sauerstoffstrome.¹

Von

OT. SULC.

Bei meiner Arbeit über katalytische Wirkungen der pulverförmigen Platinmetalle waren mir öfters zwar geringe, jedoch sich wiederholende Gewichtsverluste vom pulverförmigen Osmium beim Trocknen im gewöhnlichen Lufttrockenschranke schon bei Temperaturen ca. 200° auffällig. Es ist natürlich, daß die genannten Verluste bloß als durch die Bildung vom flüchtigen Osmiumtetroxyd OsO_4 schon bei diesen verhältnismäßig niedrigen Temperaturen verursacht angesehen werden mußten. Da mir jedoch genauere Angaben über die niedrigste Temperatur, bei der das Osmium sich zu verflüchtigen beginnt, unbekannt sind, und da zuweilen einige Literaturangaben diese Temperatur viel höher legen, als wo sie sich zu befinden gezeigt hat (z. B. über den Schmelzpunkt des Zinks, also über 412°), schien es mir nicht überflüssig einige direkte Versuche über diesen Gegenstand zu improvisieren und zwar wie in einem Luft-, sowie in einem Sauerstoffstrome.

Das zu den Versuchen angewandte Metall war pulverförmiges Osmium, stammend von der Firma THEOD. SCHUCHARDT in Görlitz, und war ein zartes Pulver von stark blauem Farbestich. Das Osmium wurde im Porzellanschiffchen in ein gerades Glasrohr gebracht, durch welches ein langsamer Strom von trockener und kohlenstofffreier Luft, resp. Sauerstoff geleitet wurde. Das Glasrohr lag in einem kupfernen Luftbade, in welchem bei Anwendung von einem Thermoregulator die Temperatur bequem auf 2° bis 3° konstant gehalten werden konnte. Die Temperatur wurde in gleichen

¹ Auszug aus der Originalmitteilung in *Listy Chemické* 22, 233.

Zeitintervallen abgelesen und dann das Mittel genommen. Die Versuchsergebnisse sind die folgenden:

1. Versuche im Luftstrome bei 212°.

Angewandte Menge mg	Temperatur Grad	Erhitzungs- dauer Stunden	Verlust mg	Verlust pro 1 Stunde	
				mg	%
1989.0	214	3.0	3.8	1.27	0.063
1984.4	208	3.0	3.7	1.23	0.061
1980.6	211	2.5	3.6	1.44	0.073
1977.0	213	6.0	7.6	1.52	0.077

2. Versuche im Luftstrome bei 270°.

1777.8	276	2.0	31.6	40.8	2.30
1575.2	264	2.0	72.0	36.0	2.29
1539.0	270	2.0	89.2	44.6	2.90
1494.0	270	1.0	38.0	38.0	2.54

3. Versuche im Sauerstoffstrome bei 170°.

1576.8	168	5.2	2.0	0.38	0.024
1574.8	166	2.8	1.6	0.57	0.036
1573.2	172	3.5	1.2	0.34	0.022
1558.4	172	3.5	1.2	0.34	0.022

4. Versuche im Sauerstoffstrome bei 215°.

1727.8	219	3.0	62.2	20.87	1.20
1647.2	214	3.0	45.2	14.80	0.90
1620.0	213	3.0	44.2	14.73	0.91
1575.0	215	3.0	43.1	14.37	1.14

Endlich wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, in welcher das Glasrohr, welches das Schiffchen enthielt, im Anilindampf zur konstanten Temperatur 182° erhitzt wurde. Durch das Rohr wurde Sauerstoff geleitet. Es fand sich folgendes:

5. Versuche im Sauerstoffstrome bei 182°.

1494.4	182	6.0	3.0	0.50	0.033
1491.8	182	2.0	1.0	0.50	0.034
1491.1	182	4.5	2.2	0.49	0.033

Ob zwar die angeführten Resultate bei der primitiven Anordnung der Versuche auf eine allzugroße numerische Genauigkeit

keinem Anspruch machen können, ist es doch ersichtlich, daß sich das pulverförmige Osmium in einem Luftstrome schon unter 212° , in einem Sauerstoffstrome jedoch schon unter 170° oxydiert und als Osmiumtetroxyd verflüchtigt.

Die untere Grenze der Temperatur, bei welcher das geschieht, anzugeben ist ziemlich schwierig, doch verfehlt man nicht allzusehr, wenn man sie für Luftstrom nicht weit unter 212° , also bei etwa 200° annimmt, für Sauerstoffstrom dagegen zwischen 155° und 170° legt, da sich das Osmium in einem Versuche bei 155° (in Brombenzoldampf) auch bei lange fortgesetztem Erhitzen gar nicht verflüchtigte.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1898.

Über ein Hydrat des Lithiumbromocuprits.

Von

N. S. KURNAKOW und A. A. SEMENTSCHENKO.

Von allen Haloidverbindungen der alkalischen Metalle besitzen die Salze des Lithiums die größte Neigung, mit Wasser Verbindungen zu bilden. Hierbei wird die Beständigkeit der Hydratformen, konform der allgemeinen Regelmäßigkeit für Alkali- und Erdalkalimetalle, größer bei steigendem Atomgewicht des Haloïds; so haben wir z. B. nach Untersuchungen von A. BOGORODSKY¹ folgende Temperaturen der sogen. invarianten Systeme (Umwandlungspunkte) für Hydrate mit 3 Molekülen Wasser, welche sich zersetzen nach der Gleichung:



Temperaturen der Umwandlungspunkte:

X = Cl	-15°
Br	+4.5
J	+75

Wenn man die gegenseitigen Beziehungen, welche zwischen der Farbe und der Konstitution der Doppelsalze bestehen,² in Betracht zieht, könnte man die Existenz anormal gefärbter Haloidocuprite des Lithiums erwarten:



in welchen das Wasser vom Lithiumhaloid zurückgehalten wird. Die Farbe solcher Verbindungen muß der Farbe der analogen wasserfreien Verbindung CuX_2 entsprechen und die Beständigkeit

¹ A. BOGORODSKY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 316; 26, 209; 29, 179.
— A. FERSOW, Ebendasselbst 25, 467.

² N. KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 29, 706; *Z. anorg. Chem.* 17, 207.

der Hydrate mit steigendem Atomgewicht des Haloids wachsen. Das rotbraune Salz $\text{CuCl}_2(\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ war schon bekannt aus den Arbeiten von MEYERHOFFER¹ und CHASSEVANT,² welche dessen Eigenschaften genau beschrieben haben.

Beim Eindampfen wässeriger Lösungen von CuBr_2 (1 Teil) und LiBr (2 Teile) auf dem Wasserbade erhielten wir das Bromocuprit der empirischen Zusammensetzung $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{LiBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Wenn die Lösung der genannten Salze bis zur Bildung einer krystallinischen Haut konzentriert wird, so erstarrt dieselbe im Exsiccator in eine Masse schwarzer prismatischer Nadeln mit einem leichten bronzefarbenen Reflex auf den Oberflächen der Prismen. In dünnen Schichten sind die Krystalle mit rotbrauner Farbe durchscheinend.

Die erhaltene Substanz ist außerordentlich hygroskopisch; zwischen Blättern von Fließpapier getrocknet und hernach an die Luft gebracht zerfließt sie sehr schnell, indem sie sich zuerst an der Oberfläche mit bläulichgrauen Krystallen von Bromkupfer überzieht und alsdann in ihrer ganzen Masse in eine Pseudomorphose der letzteren Verbindung nach der Form des Doppelsalzes übergeht. Für die Analyse wurde das Bromocuprit schnell zwischen Blättern von Fließpapier abgepresst und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, indem man dasselbe auf einer dicken Schicht von Fließpapier ausbreitete.

1. 0.2234 g gaben beim Titrieren nach VOLHARD 0.1406 g Br.
2. 0.2494 g " " " " " 0.1592 g Br.
3. 0.1748 g " " " " " 0.1108 g Br.
4. 0.6110 g gaben nach Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff und Verwandlung des Lithiumbromids im Filtrate in das schwefelsaure Salz — 0.1490 g Li_2SO_4 .
5. 0.8117 g gaben 0.2031 g Li_2SO_4 .
6. 0.2949 g gaben nach Eindampfen mit Schwefelsäure und Ausfällen durch Elektrolyse 0.0283 g metallisches Kupfer.

Die dunkelbraune Lösung des Kupferbromids erhält durch Zusatz von LiBr eine intensive purpurrote Farbe. Eine ähnliche „Vertiefung“, welche in vielen Fällen bei der Bildung von doppelten Haloidsalzen aus ihren Komponenten beobachtet wird, weist ohne Zweifel darauf hin, daß ein Teil des Lithiumbromocuprits sich in der wässerigen Lösung in unzersetztem Zustande befindet. Das Wasser, welches in dem von uns erhaltenen Salze vorhanden ist,

¹ MEYERHOFFER, *Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Wien* Abt. IIb 101, 599.

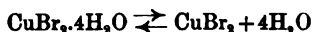
² CHASSEVANT, *Ann. Chim. Phys.* [6] 30, 33.

scheint recht fest gebunden und wird nicht, wie das aus der Art und Weise seiner Darstellung ersichtlich ist, über Schwefelsäure abgegeben. Dieser Umstand weist im Zusammenhange mit der Farbe der Substanz auf die Bindung des Wassers mit dem Lithiumbromid hin, wobei beim Bromocuprit $\text{CuBr}_2(\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_2$ ein Hydrat $\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gebunden erscheint, welches von A. BOGORODSKY beschrieben worden ist. Der Umwandlungspunkt, welcher sich für das System



bei 4.5° befindet, liegt im Doppelsalze weit höher, da das letztere annähernd bei $75\text{--}80^\circ$ in verschlossener Kapillarröhre schmilzt.

Es ist sehr interessant, daß in der blauen Verbindung $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})2\text{KCl}$, in welcher das Wasser durch CuCl_2 zurückgehalten wird, das Ersetzen des Chlors durch Brom zur Bildung eines wasserfreien Bromocuprits $\text{CuBr}_2 \cdot \text{KBr}$ führt.¹ Ein solches Resultat ist vollkommen verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß für Kupfer und andere Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems die Hydrate der Bromsalze weniger Beständigkeit zeigen, als die Hydrate der entsprechenden Chlorverbindungen.² So ist z. B. nach den Beobachtungen in unserem Laboratorium die Zersetzungstemperatur des Tetrahydrats $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, oder Umwandlungstemperatur des Systems



gleich $29\text{--}30.5^\circ$ und in jedem Falle viel niedriger als die Zersetzungstemperatur des blauen Hydrats $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Dasselbe Verhältnis beobachten wir beim Vergleichen der Lösungswärme der Haloidsalze, welche auch zur Charakteristik der Hydrationsprozesse beim Akte des AuflöSENS dienen können.

¹ SABATIER beschreibt diese Verbindung als schwarze, undurchsichtige, lange Plättchen, die sehr leicht an der Luft zerfließen (*Bull. Soc. Chim.* 11—12, 683). Das Salz, welches von Stud. GURARI in unserem Laboratorium bei langsamem Verdampfen über Schwefelsäure einer wässerigen Lösung von 3 Teilen CuBr_2 und 1 Teil KBr erhalten worden ist, entspricht genau der Formel, bildet aber glänzende lange Prismen von beinahe schwarzer Farbe, welche an der Luft vollkommen beständig sind. Nach seinem äußeren Aussehen hat die wasserfreie Verbindung $\text{CuBr}_2 \cdot \text{KBr}$ eine sehr große Ähnlichkeit mit dem wasserhaltigen Lithiumbromocuprit $\text{CuBr}_2(\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_2$.

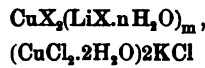
² N. KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 29, 730; *Z. anorg. Chem.* 17, 232.

Lösungswärme:

Wasserfreies CuCl_2	+ 11.08 Kal. (THOMSEN)
CuBr_2	{ + 8.25 „ (THOMSEN)
	+ 7.90 „ (SABATIER) ¹

Es ist ganz klar, daß die positive Lösungswärme (somit auch die Neigung zur Hydratbildung) für Chlorsalz größer ist als für Bromverbindung.

Die Unbeständigkeit der Hydratformen des CuBr_2 hat augenscheinlich auch eine Einwirkung auf die Zusammensetzung des Doppelsalzes $\text{CuBr}_2 \cdot \text{KBr}$, welches kein Krystallisationswasser enthält. Aus diesem Verhalten der Haloidocuprite:



können wir deutlich ersehen, daß das Studium der Farbe und der Stabilität der Hydrate uns ganz gleiche Hinweise geben in Bezug auf die Stellung des Wassers im komplexen Molekül eines Haloiddoppelsalzes.

¹ SABATIER, *Bull. soc. chim.* (1894) [3] 11—12, 676.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium des Berginstituts der Kaiserin Katharina II.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1898.

Notiz über das Atomgewicht von Praseodym und Neodym.

Von

HARRY C. JONES.¹

Die jüngste Veröffentlichung von CARL v. SCHEELE² über das Atomgewicht von Praseodym war innerhalb der letzten ein oder zwei Jahre die dritte Abhandlung über diesen Gegenstand. BRAUNER's³ Atomgewichtsbestimmungen des Praseodyms und Neodyms erschienen im vergangenen April, während meine eigenen Untersuchungen⁴ im Mai publiziert wurden. Der Zweck der vorliegenden Notiz ist es, auf die Übereinstimmung zwischen den Werten der gleichzeitig, aber völlig unabhängig von einander arbeitenden Untersucher hinzuweisen und zugleich auf die Unterschiede zwischen diesen Resultaten und den der v. WELSBACH'schen Bestimmungen, die vor einem Jahre noch die einzigen waren, aufmerksam zu machen. Die Arbeit von v. WELSBACH⁵ erschien im Jahre 1885, als es ihm gelungen war, das bis dahin als ein einheitliches Element betrachtete Didym in seine zwei Bestandteile, Praseodym und Neodym, zu spalten.

BRAUNER und ich erhielten ihr Material von Herrn WALDBON SHOPLEIGH von der „Welsbach Light Company“, Gloucester, New Jersey, U.S.A., v. SCHEELE dagegen stellte sein Material aus Monazit her, den er von CLEVE erhalten hatte. Die Materialien waren also in den drei Fällen verschiedenen Ursprungs.

BRAUNER bestimmte nach weiterer Reinigung des Materials das Atomgewicht des Praseodyms durch Analyse des Oxalats und Syn-

¹ Nach dem Manuskript des Verfassers deutsch von J. KOPPEL.

² *Z. anorg. Chem.* (1898) 17, 310.

³ BRAUNER, *Journ. Chem. Soc.* (1898) 191, 70.

⁴ H. C. JONES, *Amer. Chem. Journ.* (1898) 20, 345.

⁵ *Wiener Monatshefte* 6, 477.

these des Sulfats und erhielt als Mittel von 13 Werten, die zwischen 140.84 und 141.19 schwankten, die Zahl 140.95. Für Neodym erhielt er das Atomgewicht 143.63.

v. SCHEELE, der mit sehr sorgfältig gereinigtem Praseodymoxyd arbeitete, stellte das Sulfat synthetisch dar und fand als Atomgewicht von Praseodym 140.4 als Mittel von 5 Bestimmungen, die zwischen 140.30 und 140.46 variierten.

Für meine Untersuchungen endlich setzte ich die Reinigung des von SHOPLEIGH erhaltenen Materials so lange fort, bis eine Prüfung mit ROWLAND's großem Spektroskop seine annähernde Reinheit erwies; die Menge des im Neodym enthaltenen Praseodyms und des im Praseodym enthaltenen Neodyms wurde schliesslich aus der Intensität der Absorptionsbanden bestimmt. Die Oxalate von Praseodym und Neodym wurden dann in die Oxyde verwandelt, das Praseodymsuperoxyd im Wasserstoffstrom zu Sesquioxyd reduziert und aus den Sesquioxyden die Sulfate dargestellt. Als Atomgewicht von Praseodym ergab sich 140.45, wobei die Schwankung in 10 Bestimmungen nur 0.16 betrug.

Das Mittel von 10 Bestimmungen des Atomgewichtes von Neodym war 143.6, mit der gleichen Differenz der Maximal- und Minimalwerte wie vorher.

Die Übereinstimmung zwischen den drei Reihen von Bestimmungen läßt sich am besten aus der folgenden Tabelle erkennen, aus der sich auch die Abweichungen von den v. WELSBACH'schen Bestimmungen ergeben:

	v. WELSBACH	BRAUNER	v. SCHEELE	H. C. JONES
Atomgewicht des Praseodyms	143.6	140.95	140.4	140.45
„ „ Neodyms	140.8	143.63	—	143.6

Die Übereinstimmung zwischen meinem eigenen Wert für das Atomgewicht von Praseodym und dem von v. SCHEELE gefundenen ist sehr gut, während BRAUNER's Zahl hier etwas höher ist. Beim Atomgewicht des Neodyms dagegen stimmt BRAUNER's Zahl mit der von mir gefundenen fast genau überein.

Durch Vergleich dieser drei Werte mit denen von v. WELSBACH ergibt sich, daß die ersteren mit den letzteren weit besser übereinstimmen, wenn man die von v. WELSBACH für Praseodym und Neodym gefundenen Zahlen mit einander vertauscht. Das von v. SCHEELE und mir gefundene Atomgewicht für Praseodym ist etwas niedriger als das von v. WELSBACH gefundene Atomgewicht

des Neodyms, während das von mir und BRAUNER bestimmte Atomgewicht des Neodyms mit dem von v. WELSBACH gefundenen Atomgewicht für Praseodym identisch ist.

Die drei zuletzt veröffentlichten Arbeiten lassen es als ganz sicher erscheinen, daß die Originalbestimmungen von v. WELSBACH nicht fehlerfrei sind, die ja auch in der That, ohne irgend welche nähere Angaben publiziert, nur als Vorversuche zu betrachten sind.

Es ist ein merkwürdiges Zusammentreffen, daß ein Problem, welches seit dem Jahre 1885 völlig geruht hat, gleichzeitig von drei verschiedenen Autoren, die so weit von einander entfernt, in Prag, Upsala und Baltimore weilen, aufgenommen wurde.

Chemical Laboratory, John Hopkins University, November 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1898.

Referate.

Allgemeiner Teil.

Eine neue Zusammenstellung der Atomgewichte, von T. W. RICHARDS.
(*Amer. chem. Journ.* 20, 543.)

Verf. bespricht eingehend die neueren Arbeiten über Atomgewichtsbestimmungen und giebt dann unter Berücksichtigung aller Angaben und kritischer Auswahl der vorhandenen Arbeiten als wahrscheinlichste Werte für die 75 bekannten Elemente die folgenden Zahlen an. E. Thiele.

Name	Zeichen	Atomgewichte	Name	Zeichen	Atomgewichte
Aluminium . .	Al	27.1	Nickel . . .	Ni	58.70
Antimon . . .	Sb	120.0	Niob	NbCb	94.0
Argon	A	39.9 (?)	Osmium . . .	Os	190.8
Arsen	As	75.0	Palladium . .	Pd	106.5
Baryum	Ba	137.43	Phosphor . .	P	31.0
Beryllium . .	Be	9.1	Platin	Pt	195.2
Blei	Pb	206.92	Praseodym . .	Pr	140.5
Bor	B	10.95	Quecksilber .	Hg	200.0
Brom	Br	79.955	Rhodium . . .	Rh	103.0
Cadmium . . .	Cd	112.3	Rubidium . . .	Rb	85.44
Cäsium	Cs	132.9	Ruthenium . .	Ru	101.7
Calcium	Ca	40.0	Samarium . . .	Sm	150.0
Cer	Ce	140.0	Sauerstoff . .	O	16.0
Chlor	Cl	35.455	Schwefel . . .	S	32.065
Chrom	Cr	52.14	Selen	Se	79.0
Didym	(Nd, Pr)	142	Silber	Ag	107.93
Eisen	Fe	56.0	Silicium . . .	Si	28.4
Erbium	Er	166.0	Skandium . . .	Sc	44.0
Fluor	F	19.05	Stickstoff . . .	N	14.045
Gadolinium . .	Gd	156.0 (?)	Strontium . . .	Sr	87.68
Gallium	Ga	70.0	Tantal	Ta	183.0
Germanium . .	Ge	72.5	Tellur	Te	127.5
Gold	Au	197.3	Terbium	Tb	160.0
Helium	He	4.0 (?)	Thallium . . .	Tl	204.15
Indium	In	114.0	Thorium	Th	233.0
Jod	J	126.85	Thulium	Tu	170.0 (?)
Iridium	Ir	193.0	Titan	Ti	48.17
Kalium	K	39.140	Uran	U	240.0
Kobalt	Co	59.00	Vanadium . . .	V	51.4
Kohlenstoff . .	C	12.001	Wasserstoff . .	H	1.0075
Kupfer	Cu	63.60	Wismut	Bi	208.0
Lanthan	La	138.5	Wolfram	W	184.4
Lithium	Li	7.03	Ytterbium . . .	Yb	173.0
Magnesium . .	Mg	24.36	Yttrium	Yt	89.0
Mangan	Mn	55.02	Zink	Zn	65.40
Molybdän . . .	Mo	96.0	Zinn	Sn	119.0
Natrium	Na	23.050	Zirkon	Zr	90.5
Neodym	Nd	143.6			

Über das „cyclische“ Gesetz der Elemente, von T. BAYLAY. (*Chem. News* 77, 157.)

Der Verf. bespricht die sich aus der Kurve der Atomgewichte und Atomvolumen ergebenden Zahlenbeziehungen der Elemente. Die Weitschweifigkeit der Spekulationen mag man danach beurteilen, daß auch das wunderbare Argentaurum EMMENS', wenn auch nur mit einem Fragezeichen, Aufnahme in die Reihen gefunden hat.

E. Thiele.

Über das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen (1. Teil), von J. LOCKE. (*Amer. chem. Journ.* 20, 581.)

Verf. glaubt, daß bezüglich des Satzes von MENDELEJEFF, daß die Natur der Verbindungen eines Elementes eine Funktion seines Atomgewichtes sei, die Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen nicht scharf genug charakterisiert sind. Er bespricht dann eingehend die Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen, speziell der verschiedenen Oxydationsstufen mehrwertiger Elemente. Das chemische Verhalten eines Elementes in einer bestimmten Oxydationsstufe ist in zwei verschiedenen Richtungen genau zu charakterisieren: 1. Sollen die Verbindungen als mineralogische Individuen untersucht werden, ihre Zusammensetzung, physikalischen Eigenschaften und die chemischen Reaktionen, welche sie zeigen, ohne ihren Oxydationsgrad zu verändern. 2. Müssen die Übergangsformen in die verschiedenen Oxydationsstufen genau studiert werden. Vernachlässigt worden ist bisher nach der Meinung des Verf. vor allem das Studium der Verbindungen, die von unbeständigen Oxydationsstufen der Elemente abgeleitet werden, und speziell in dieser Richtung soll sich eine spätere Abhandlung des Verf. bewegen.

E. Thiele.

Über das Wiederaufleben der Alchemie in Frankreich, von H. CARRINGTON-BOLTON. (*Chem. News* 77, 69. 73.)

Ein neuer physikalischer Beitrag zur Konstitutionsbestimmung, von P. DRUDE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 940—965.)

Viele Körper zeigen die Eigenschaft, die Energie elektrischer Schwingungen zu absorbieren, d. in Wärme umzuwandeln. Bei Körpern, welche die Elektrizität leiten, ist dies Verhalten normal; doch hat es sich herausgestellt, daß auch eine ganze Reihe von Nichtleitern die schnellen Schwingungen absorbieren, und zwar sind diese Substanzen sämtlich hydroxylhaltig. Die Beobachtung der Absorption läßt also einen Schluß auf die Gegenwart oder Abwesenheit einer Hydroxylgruppe zu und ist infolgedessen zu Konstitutionsbestimmungen in zweifelhaften Fällen sehr geeignet. Allgemeine Gültigkeit hat die erwähnte Regel jedoch nur für Flüssigkeiten. Feste Körper zeigen vielfach Ausnahmen. Über die zahlreichen Beispiele und die Abweichungen vergl. das Original.

Rosenheim.

Über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen, von A. SABANEJEFF. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 285—287.)

Der Verf. wendet sich gegen die HANTSCH'sche Behauptung, daß Strukturisomerie bei den anorganischen Körpern unmöglich sei. Er stellte das unterphosphorigsaure Hydroxylamin $\text{NH}_2\text{O.OH}_2\text{PO}_2$ — aus Baryumhypophosphit und Hydroxylaminsulfat — dar, welches dem sauren Ammoniumphosphit $\text{NH}_2\text{H}_2\text{PO}_3$ metamer ist. Die beiden Körper gaben vollkommen die Reaktionen ihrer Komponenten. Die kryoskopische Untersuchung zeigte, daß auch ihre Molekülgröße identisch ist.

Rosenheim.

Z. anorg. Chem. XIX.

23

Über ein neues Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen und zur Darstellung schwer schmelzbarer kohlenstofffreier Metalle, von GOLDSCHMIDT. (Zeitschr. Elektrochem. 4, 494.)

Die Reduktion geschieht, indem das Metalloxyd mit reinem Aluminiumpulver gemischt und das Gemisch an einer Stelle auf die erforderliche Entzündungstemperatur erhitzt wird. Die Reaktion pflanzt sich dann von selbst durch die ganze Masse fort und giebt so einerseits eine außerordentlich hohe Temperatur, die z. B. zum Löten von schwer schmelzbaren Metallen verwandt werden kann, andererseits lassen sich auf diese Weise die schwer schmelzbaren Metalle, z. B. Chrom, in vollständig kohlenstofffreier Form darstellen. Das Aluminiumoxyd schmilzt bei der sehr hohen Reaktionstemperatur teilweise und kann gepulvert als Smirgel Verwendung finden. Es gelang in gleicher Weise, viele andere schwer schmelzbare Metalle, wie Mangan, Titan, Bor, Wolfram, Molybdän, Vanadin, und auch leichter schmelzbare, wie Zinn, Blei und andere, teils in reiner Form, teils in Legierungen mit Aluminium herzustellen. Das Verfahren beansprucht sowohl wissenschaftlich wie auch technisch ein ganz besonderes Interesse. *E. Thiele.*

Über chemische Synthesen mittels der dunklen elektrischen Entladung, von S. M. LOSANITSCH und M. Z. JOVITSCHITSCH. (Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 135—139.)

Beim Durchgang der dunklen elektrischen Entladung durch den mit den verschiedenartigsten Stoffen beschickten BERTHELOT'schen Ozonisorator (die Verf. schlagen dafür den Namen Elektrisator vor) geht eine Reihe von höchst interessanten Synthesen vor sich.

1. Kohlenoxyd und Wasser bilden Ameisensäure, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH}$.
 2. Kohlendioxyd und Wasser geben zunächst unter Sauerstoffentwicklung Ameisensäure; aus O und H_2O entsteht sodann H_2O_2 .
 3. Kohlenoxyd und Wasserstoff bilden Formaldehyd, das sich weiter zu Glykolaldehyd polymerisiert: a) $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O}$; b) $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO}$.
 4. Kohlendioxyd und Wasserstoff liefern Ameisensäure.
 5. Kohlenoxyd und Methan geben zuerst Aldehyd, sodann Aldol.
 6. Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff reagieren nach folgenden Gleichungen: a) $\text{CO} + \text{H}_2\text{S} = \text{CH}_2\text{O} + \text{S}$; b) $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} = \text{CH}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
 7. Kohlenoxyd und Salzsäure bilden wahrscheinlich Formylchlorid.
 8. Kohlenoxyd und Ammoniak vereinigen sich zu Formamid, $\text{CO} + \text{NH}_3 = \text{CHONH}_2$.
 9. Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff geben das Kohlenstoffmonosulfid und H_2S $\text{CS}_2 + \text{H}_2 = \text{CS} + \text{H}_2\text{S}$.
 10. Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd setzen sich ohne Volumenverminderung in COS und CS um.
 11. Stickstoff und Wasser bilden Ammonnitrit.
 12. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Äthylen und Benzol unterliegen einer Polymerisation unter Bildung dicker, klebriger Flüssigkeiten. *Rosenheim.*
- Über die Entdeckung neuer Elemente im Verlauf der letzten fünf und zwanzig Jahre und damit zusammenhängende Fragen, von CLERMENS WINKLER. (Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 6—21.)**

Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft am 11. Januar 1897. *Rosenheim.*

Über chemisch-inaktive Elemente, von J. SPERBER. (*Chem. News* 77, 87.)

Über ein wahrscheinlich neues Element im Eisen, von C. H. JONES. (*Chem. News* 76, 171.)

Verf. beschreibt die Mitteilung von BOUCHER über die Entdeckung eines neuen Elementes im Eisen und glaubt, daß dasselbe Molybdän gewesen ist.

E. Thiele.

Über ein wahrscheinlich neues Element im Eisen, von G. BOUCHER. (*Chem. News* 76, 182.)

Der Verf. entgegnet auf die vorstehend referierten Einwendungen von JONES, daß das betreffende Metall mit Phosphorsäure und Salpetersäure keinen gelben Niederschlag gab, also mit Molybdän nicht identisch sein konnte *E. Thiele.*

Über einige seltenere Aschenbestandteile aus Zuckerfabriks-Schlempekohlen, von EEMUND O. v. LIPPMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 3037—3039.)

In dem Schlammrückstände, der bei den Versuchen, die Schlempekohle einer Melassen-Entzuckerungsfabrik zu raffinieren, entstanden war, wurde gefunden: Lithium (0.08 % des Trockenrückstandes), Titan (0.12 %) und Mangan (0.243 %). Der Verf. macht darauf aufmerksam, daß die Rübe im Stande ist, dem Boden große Mengen von Strontium zu entnehmen. *Rosenheim.*

Neue Untersuchungen über Metallfällungen, von J. B. SENDRENS. II. Teil. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 271—286.)

In den früheren Untersuchungen hat sich der Verfasser nur mit den Nitraten beschäftigt. Die neueren behandeln die löslichen Sulfate, Chloride und Acetate von Silber, Kupfer und Blei. Auch hier wurden die Versuche bei Luftabschluß mit neutralen, chemisch reinen Salzen bei einer Temperatur von 10—16° angestellt. Dieselben müssen im Original nachgesehen werden, wo sie in einer Reihe von Tabellen zusammengestellt sind. Beschrieben sind die Einwirkungen von Cu auf Silbersulfat und -acetat, von Pb auf Silber- und Kupfersulfat, Silber- und Kupferacetat und auf Kupferchlorür, von Sn auf Silbersulfat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Silber-, Kupfer- und Bleiacetat, von Ni auf Silber- und Kupfersulfat, Silber-, Kupfer- und Bleiacetat und auf Kupferchlorid, von Co auf Silbersulfat, -acetat und Bleiacetat, von Zn auf Silbersulfat, -acetat, Kupfersulfat, -acetat und Kupferchlorid, von Al auf Silbersulfat, -acetat, Kupfersulfat, -chlorid, -acetat und Bleisulfat, von Bi auf Silbersulfat und -acetat, von Sb auf Silbersulfat und -acetat, von Fe auf Silbernitrat, -sulfat, -acetat, Kupfersulfat, -chlorid, -acetat und Bleiacetat und von Cd auf Silber-, Kupfer- und Bleisalze (vgl. *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 15, 1241; *Compt. rend.* 97, 1, 223). Aus seinen Versuchen zieht Verf. den Schluß, daß bei Metallfällungen, bei welchen Oxydationsvorgänge ausgeschlossen sind, in verhältnismäßig konz. Lösungen ein Niederschlag entsteht, der das zu fällende Metall in um so größerer Menge einschließt, je weiter die Reaktion fortgeschritten ist. In den günstigsten Fällen, wenn weder Wasser noch Säure zugesetzt wurden, erfolgen die Metallfällungen nicht genau nach dem RICHTER'schen Gesetz. Die Frage, ob sich bei der Fällung eine Legierung bildet, bejaht Verfasser. Beim Cadmium würde die Bildung einer Legierung nur deren Formel erweisen (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 15, 1241). Bei den Fällungen, welche von einer Zersetzung des Wassers oder der Säure begleitet sind, kann man, wenn die Zersetzung auch unschwer zu sehen ist, das fällende Metall als Legierung im Niederschlag nachweisen. Ist dagegen die

Zersetzung von Wasser und Säure deutlich zu bemerken, so oxydiert sich das fallende Metall sehr schwer und somit wird vermutlich der Niederschlag keine Legierung enthalten. In seinen Schlusfolgerungen weist Verfasser zunächst den Einfluss nach, welchen die Säure des Metallsalzes auf die Fällungserscheinungen ausübt. Man glaubte bisher, daß die Salze eines und desselben Metalles in dieser Hinsicht keine Unterschiede zeigten, und in den Lehrbüchern wird angegeben, daß Zinn und Eisen aus den Lösungen von Silber- und Kupfersalzen diese Metalle ausfällen. Diese beiden Metalle wirken aber weder auf Kupfer- noch auf Silberacetat ein. Bi reduziert dagegen Silberacetat, nicht so das Sulfat; Aluminium reduziert Silbersulfat vollständig, nicht hingegen das Acetat; es fällt sehr schnell Kupferchlorid, sehr langsam das Sulfat und noch langsamer das Acetat.

Einen ähnlichen Einfluss besitzt das Wasser, indem je nach der Konzentration der Salzlösung ein Metall das Salz schnell, langsam oder gar nicht reduzieren kann.

Die Einwirkung des Wassers und der Säure beschränkt sich nicht allein hierauf. Schon BERTHELOT hat in seinem *Traité de mécanique chimique* 2, 519, gezeigt, daß beide Faktoren komplizierend auf die Metallfällungen einwirken. Im ersten Teile seiner Arbeit zeigte SENDERENS, daß die Fällung der Nitrate von einer entsprechenden Zersetzung der Salpetersäure begleitet wird. In seiner zweiten Abhandlung stellt er fest, daß die Säuren nicht zersetzt werden, wohl aber bei gewissen Salzen das Wasser. Es entwickelt sich Wasserstoff, das fallende Metall wird oxydiert und bildet basische Salze, z. B. Zink und Aluminium.

Die RICHTER'sche Gleichung würde zur Geltung kommen, wenn man den störenden Einfluss des Wassers und der Säure ganz aufheben könnte. Aber zu erwägen sind alsdann die Legierungen. Von den in der vorliegenden Arbeit untersuchten ca. 90 Fällen verbleiben kaum zehn, welche sich ungefähr nach dem RICHTER'schen Gesetz verhalten. In einem einzigen Falle, Einwirkung von Zink auf Bleiacetat, hat es sich vollkommen bestätigt. *E. Davidis.*

Bemerkungen zur Arbeit von SENDERENS, Untersuchungen über Metallfällungen, von D. TOMMASI. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 440—441.)

Verf. weist auf eigene frühere Arbeiten auf dem Gebiete hin. *E. Davidis.*

Untersuchungen über den Zustand, in welchem sich die außer dem Kohlenstoff in Gußeisen und Stahl enthaltenen Elemente befinden,

von A. CARNOT und GOUTAL. (*Compt. rend.* 125, 148, 218.)

Die neben dem Kohlenstoff in meistens nur sehr geringen Mengen im Gußeisen und Stahl vorkommenden Elemente sind auf mikroskopischem Wege nur schwer zu erkennen. Man trennt sie am besten durch Lösen des Eisens in geeigneten Lösungsmitteln. Die Versuche der Verfasser beziehen sich zunächst auf die Metalloide. Silicium kommt als Eisensilicid von der Zusammensetzung FeSi , Fe_2Si , und Fe_3Si_2 vor. Schwefel ist in Verbindung mit Eisen oder sehr häufig auch als Schwefelkupfer vorhanden. Phosphor scheint ebenfalls ein Phosphid von der Formel Fe_3P zu bilden. Arsen scheint keine Verbindungen mit dem Eisen zu bilden, sondern einfach in demselben gelöst zu sein; Mangan tritt fast immer als Schwefel- oder Siliciumverbindung auf; Kupfer ist als Metall zugegen; ebenso Nickel und Titan; Chrom bildet eine komplizierte Verbindung mit Eisen und Kohlenstoff. Wolfram und Molybdän sind in Form der Verbindungen Fe_3Wo und Fe_3Mo , vorhanden. *E. Thiele.*

ber neue Verbindungen des Phenylhydrazins mit Metallsalzen, von J. MOTTESSIER. (*Compt. rend.* 125, 714.)

ber die Ursache der Oxydation falscher Goldfäden, von LEO VIGNON. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 441—443.)

Diese Goldfäden werden manchmal dadurch gewonnen, daß man um einen vorher gelbgefärbten Baumwollfaden Metallstreifen aus mit Messing bedecktem Kupfer wickelt. Derartige Fäden werden oft schwarz und büßen so ihren Glanz ein. Wie Verfasser feststellte, ist das zur Fixierung des Farbstoffes benutzte Kochsalz, wenn es nicht sorgfältig entfernt wird, die Ursache der Oxydation der Goldfäden. Verf. nimmt an, daß durch die Einwirkung des Kupferkupferpaares das NaCl elektrolytisch zersetzt wird und das entstehende Cl und Cl auf das Metall einwirken. Es empfiehlt sich vielleicht, das NaCl durch Na_2SO_4 zu ersetzen und das Salz stets auszuwaschen. E. Davidis.

Automatischer Gasverschluß beim Absperrren der Wasserleitung, von HUGO MICHAELIS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 282—284.)

Vergl. die Zeichnung im Original.

ber eine neue Wasserstrahlpumpe, von J. WETZEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 537—538.)

Ein neuer Extraktionsapparat, von EMIL DIEFOLDER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1797—1798.)

Vergl. die Beschreibung und Abbildung des Originals.

Die neue Laboratoriumsturbine, von H. TRYLLER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1729—1731.)

Vergl. die Abbildung im Original.

Apparat zum gleichzeitigen Erhitzen und Bewegen von geschlossenen Glasröhren, von EMIL FISCHER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1485—1487.)

Vergl. das Original.

ber eine neue Form eines Wassergebläses, von B. B. BOLTWOOD. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 577.)

Apparat zum Unterricht in der Elementarchemie, von G. GEORGE. (*Chem. News* 76, 199.)

Ein bequemer Gasgenerator und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung gesättigter Lösungen, von T. W. RICHARDS. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 189.)

Das Prinzip bei den Vorrichtungen beruht hauptsächlich darauf, die getriggerte Lösung durch ein entsprechend angelegtes Rohr bis auf den Grund des Gefäßes abfließen zu lassen, während frisches Lösungsmittel an die Entwicklungsgesagentien bzw. die zu lösenden Salze herantreten kann. E. Thiele.

Glasgebläse für Glüh- und Schmelzzwecke, von R. SCHWIRKOS. (*Journ. Gasbel. Wasserver.* 41, 320.)

ber einen Versuchsofen für sämtliche elektrische Erhitzungsarten, von W. BORCHERS. (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 523.)

Wasserstoff.

Die Absorption von Wasserstoff durch Palladium bei hohen Temperaturen und Drucken, von J. DEWAR. (*Zeitschr. kompr. und flüssige Gase* 1, 176.)

Bei einer Temperatur von 420° und einem Druck von 80 Atmosphären hatte ein Palladiumstab von ca. 10 ccm Volumen 300 Raumteile Wasserstoff aufgenommen. Bei 500° wurde die gleiche Menge Wasserstoff unter einem Druck von 120 Atmosphären absorbiert. *E. Thiele.*

Über die zur Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erforderliche Temperatur, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 125, 271.)

Die Angaben über die Temperatur, bei welcher eine Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff beginnt, sind sehr verschieden. Es ist dies natürlich, denn diese Reaktion ist von einer Reihe Nebenumstände abhängig, wie z. B. der Größe der auf einander wirkenden Massen, den Gefäßwandungen und dergleichen. Verf. beschreibt eine Reihe von Versuchen, bei welchen wenigstens ein Teil dieser störenden Nebenumstände vermieden wurde. Man ließ die Reaktion bei Gegenwart von Wasser absorbierenden Körpern zur Ausführung kommen und konnte dann direkt die Mengen des gebildeten Wassers bestimmen. So wurde die Einwirkung von Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Baryt, Ätzkalk und geschmolzenem Ätzkali auf die Schnelligkeit der Bildung von Wasser aus Knallgas untersucht. *E. Thiele.*

Über den Einfluß wasseranziehender Körper auf die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, von D. BERTHELOT. (*Compt. rend.* 125, 676.)

Argon und Helium.

Über den Nachweis von Argon in den Badequellen von Vöslau bei Wien, von M. BAMBERGER und A. LAUTSIEDL. (*Wiener Monatshefte* 9, 114.)

Die Verf. haben in den Gasen der Vöslauer Quelle 1.2 Volumenprocente Argon nachweisen können. *E. Thiele.*

Über das Atomgewicht von Argon und Helium, von H. WILDE. (*Compt. rend.* 125, 649.)

Die Abhandlung enthält hauptsächlich eine Untersuchung bezüglich der Stellung von Argon und Helium im periodischen System, bietet aber keine neuen Gesichtspunkte von besonderem Interesse. *E. Thiele.*

Über einen neuen Bestandteil der atmosphärischen Luft, von W. RAMSAY und M. W. TRAVERS. (*Chem. News* 77, 287.)

Die Verf. ließen 750 ccm flüssige Luft bis auf einen Rest von 10 ccm langsam verdampfen. Das in dieser Weise zurückbleibende Gas wurde in der gewöhnlichen Weise von Sauerstoff und Stickstoff befreit und gereinigt. Man erhielt so 26.2 ccm eines Gases, welches nur schwach die Linien des Argons zeigte, dagegen ein bisher noch nicht beobachtetes Spektrum erkennen ließ. Dasselbe wird charakterisiert durch zwei sehr glänzende Linien, von denen die eine fast mit der D₂-Linie des Heliums zusammenfällt. Genauere spektrale Untersuchungen zur Trennung der Linien des neuen Elementes von denen des

Argons sind noch im Gange. Die annähernde Dichte des Gases wurde zu 22.5 gefunden. Aus der Bestimmung der Länge der Schallwellen ergab sich, daß das neue Element gleich Argon und Helium ein einatomiges Gas ist. Die Entdecker schlagen für das neue Element den Namen Krypton mit dem Symbol Kr vor.

E. Thiele.

Gruppe I.

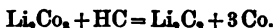
Untersuchungen über Salzlösungen; Lithiumchlorid, von G. LEMOINE.
(*Compt. rend.* 125, 603.)

Verf. hat die Löslichkeit von Chlorlithium in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol bestimmt. Aus der Beobachtung der Lösungswärmen beschreibt Verf. dann weiter die Erscheinungen bei dem Lösungsvorgang. Die Löslichkeit des Chlorlithiums nimmt vom Wasser zu den Alkoholen mit steigendem Atomgewicht ab.

E. Thiele.

Über Lithiumkarbid, von MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 266—71.)

MOISSAN stellt Lithiumkarbid in seinem elektrischen Ofen dar durch Erhitzen von Kohle und Lithiumkarbonat nach dem Verhältnis der Formel:



Das Karbid bildet eine durchscheinende Krystallmasse, welche leicht zerbricht und Glas nicht ritzt. Es ist das kohlenstoffreichste Karbid mit 60% Kohlenstoff. Von Chlor wird es unter Feuererscheinung unter Bildung der entsprechenden Chlorverbindung zersetzt, weniger heftig von den anderen Halogenen. Im übrigen gleicht es im Verhalten den Karbiden des Calcium, Baryum und Strontium. 1 kg liefert 587 l Acetylgas.

E. Davidis.

Über die Gegenwart von Natrium im Aluminium, gewonnen durch Elektrolyse, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 4—7.)

Bei Untersuchungen von Aluminiumproben aus verschiedenen größeren Fabriken fand MOISSAN dasselbe mit Natrium verunreinigt von 0.1—0.3%. Die Gegenwart dieses Elementes ist deshalb von großer Bedeutung, da ein Aluminium, welches nur eine geringe Spur desselben enthält, sehr leicht von Wasser angegriffen wird. Das Wasser nimmt alsbald alkalische Reaktion an und greift unter Bildung von Aluminat das Metall nur noch heftiger an. MOISSAN verweist darauf, daß, je reiner Aluminium ist, dasselbe um so weniger fremden Einflüssen ausgesetzt ist. Im Anschluß an die Arbeit folgt eine im Original nachzusehende Beschreibung der Methoden zur Bestimmung der Verunreinigungen des Metalles.

E. Davidis.

Über die Einwirkung von Schwefel auf metallisches Natrium, von J. LOCKE und A. ANSTELL. (*Am. chem. Journ.* 20, 592.)

Verf. ließen Schwefel in der Weise auf metallisches Natrium einwirken, daß sie letzteres unter siedendem Toluol schmolzen und dann in Toluol gelösten Schwefel zusetzten. Die Lösung wurde dann längere Zeit auf 110° im Rückflusskühler erhitzt. Bei Anwendung verschiedener Schwefelmengen ergab sich, daß das Einwirkungsprodukt, welches durch Einwirkung von 3 Atomen Schwefel und 2 Atomen Natrium entstanden, weder freies Natrium noch freien Schwefel enthielt. Diesen Zahlen zufolge bildet sich also bei 110° nur die Schwefelnatriumverbindung von der Zusammensetzung Na_2S_3 . Beim gleichen Versuch mit Naphtalin, also einer Temperatur von 218°, entsteht ebenfalls hauptsächlich das Trisulfid.

E. Thiele.

Natriumamid und einige Substitutionsderivate desselben, von ARTHUR W. TITHERLY. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 460—469.)

Anwendung von NaNH_2 zu organischen Synthesen. *Rosenheim.*

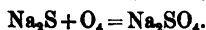
Über die Eigenschaften des Natriumkarbids, von C. MATIGNON. (*Compt. rend.* 125, 1033.)

Der früher beschriebenen (*Chem. Centrbl.* [1898] 1, 1225) Herstellung von reinem Natriumkarbid fügt der Verf. die Beschreibung der Eigenschaften des Natriumkarbids hinzu. Das Natriumkarbid bildet ein weißes Pulver und besitzt das spec. Gewicht 1.575. Es ist unlöslich in allen Lösungsmitteln. An der Luft verändert sich der Körper nicht, dagegen wird er bei geringem Erhitzen unter Bildung von kohlensaurem Natron unter Feuererscheinung zersetzt. Brom und Chlor wirken heftig ein; Wasserstoff ist ohne Wirkung. Mit Wasser erfolgt heftige Zersetzung, unter Abscheidung von Kohle. Acetylen entsteht nur bei sehr vorsichtiger Einwirkung von Wasser auf das Karbid. Läßt man Salzsäure auf das in Äther suspendierte Karbid einwirken, so wird ebenfalls Acetylen gebildet. In Chlorsäure und schwefliger Säure verbrennt das Karbid unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle. Kohlenoxyd wirkt unter 250° nicht ein. Gasförmiger Schwefelwasserstoff wirkt bei 150° ein, unter Bildung von Acetylen und Schwefelnatrium. Die Oxyde des Stickstoffes wirken auch erst bei höherer Temperatur. Alle oxydierenden Substanzen rufen heftige Explosionen hervor. Organische Körper werden schon in der Kälte teilweise heftig zersetzt.

E. Thiele.

Bemerkungen zu einer Mitteilung, betreffend die Oxydation des Natriumsulfids durch Elektrolyse, von SCHEURER-KESTNER. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 90—100.)

Die von W. DURKEE im *Amer. chem. Journ.* beschriebene Oxydation von Natriumsulfid durch Elektrolyse ist bereits 1875 M. MERCE in Frankreich patentiert worden. 1881 hat SCHEURER-KESTNER diese Angaben bestätigen können. Die Reaktion vollzieht sich nach der einfachen Gleichung:



DURKEE nimmt eine intermediäre Bildung von Natriumhyposulfit an. Dieser Ansicht tritt Verf. entgegen, da sich bei der Reaktion Sauerstoff entwickelt und die Zeiten gleich sind, in welchen die Flüssigkeiten elektrolysiert werden, welche die gleichen Mengen Schwefel einmal in der Form des Sulfids und einmal in der Form des Hyposulfits enthalten.

E. Davidis.

Über Natriumthioselenid, von CARL MESSINGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 805—806.)

Beim Kochen von Selen mit Natriumsulphydrat im Wasserstoffstrom spielt sich folgende Reaktion ab: $2\text{NaSH} + 2\text{Se} = \text{Na}_2\text{Se}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$.

Die entstehende Verbindung $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{S}$ ist eine dunkelrote, schuppige Kristallmasse, die sehr hygroskopisch und zersetzlich ist und bald in Na_2S und Se zerfällt. Beim Behandeln mit Säuren entweicht aller Schwefel als H_2S , während Selen als roter Niederschlag ausfällt. Ihre Konstitution ist wahrscheinlich $\text{Na}_2=\text{S}\equiv\text{Se}_2$.

Rosenheim.

Über das Hydrat des Kaliumkarbonats und dessen Dissoziation, von H. LESCOEUR. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 18—23.)

Das wasserhaltige Kaliumkarbonat soll entweder die Formel $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ besitzen. LESCOEUR fand, daß das neutrale Karbonat sehr

nt CO_2 an der Luft aufnimmt und somit zum Teil in ein saures Karbonat
geht. Man stellt die Neutralität des Salzes fest, indem man dasselbe zu-
mit Phenolphthalein als Indikator titriert, dessen Titer = m sei, und dann

Orange III, Titer n . Ist das Salz neutral, so ist $\frac{2(n-m)}{n} = 1$. Hat das-

e aber Kohlensäure aus der Luft angezogen, so ist der Quotient größer.
dem Umstände schreibt Verf. die widersprechenden Angaben anderer Autoren

Die Tension des neutralen, wasserhaltigen Karbonates $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ be-
t bei 20° etwa 1.5 mm, bei 100° konstant 100 mm, bis die letzte Spur
essers gewichen ist. Die gesättigte Lösung hat bei 20° 7.3 mm Spannung,
 100° 300 mm. Läßt man verdünnten Alkohol verschiedener Konzentration
trockenes Karbonat, oder absoluten Alkohol auf eine wässrige Lösung des
es einwirken, so erhält man bei Gegenwart festen Salzes stets einen Alko-
von annähernd gleicher Konzentration von ca. 91.8 %. LESCOEUR glaubt
aus schließen zu können, daß sich ein Alkoholhydrat $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, H_2O mit
% Alkohol bildet, dessen Tension kleiner ist, als 7.3 mm, der Tension
gesättigten Lösung, und größer als 1.5 mm, der Tension der Krystalle
 O_2 , H_2O .
E. Davidis.

idiumamid, von ARTHUR W. TITHERLEY. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 469—471).

RbNH_2 bildet sich beim Überleiten von Ammoniak über Rubidium bei
— 300° . Es ist ein weißes, krystallinisches Pulver, das bei 285 — 287°
nilzt. Beim stärkeren Erhitzen destilliert es. Rubidiumamid ist sehr zer-
slich und wird durch Wasser in RbOH und NH_3 zersetzt. Rosenheim.

er künstliche Färbung von Krystallen der Haloïdsalze der Alkali-
metalle durch Einwirkung von Kalium- und Natriumdampf, von
F. GIESEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 156—158.)

Die Haloïde der Alkalimetalle nehmen beim Erhitzen in Natrium- oder
umdampf bis zur Rotglut sehr schöne Farben an, wie sie es auch nach
NSTEIN unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen thun. Nach ihrem Ver-
en sind die Färbungen in beiden Fällen auf die gleiche Ursache zurück-
ühren. — Das oft natürlich vorkommende blaue Steinsalz zeigt fast durch-
dieselben Eigenschaften, wie das künstlich gefärbte Chlornatrium. Als
ache der Färbung wird angenommen, daß eine feste Lösung von metal-
nem Na bzw. K in dem Haloïdsalz vorliegt.
Rosenheim.

er die Herstellung von Legierungen des Berylliums mit Kupfer, von
P. LEBEAU. (*Compt. rend.* 125, 1172.)

Verf. hat durch Erhitzen von Beryllerde mit einem Metalloxyd und
lenstoff im elektrischen Ofen verschiedene Legierungen dargestellt. Er
schreibt näher Kupferlegierungen des Berylliums von verschiedenem Gehalt.
E. Thiele.

er die Existenz eines Kuprosulfats, von A. JOANNIS. (*Compt. rend.* 125, 948.)

Durch Reduktion von Kuprisulfat bei Gegenwart von feinverteiltem
fer mittels Kohlenoxyd hat Verf. Kuprosulfat in Lösung erhalten; isoliert
de der Körper bisher nicht.
E. Thiele.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kupfersalze, von J. P. COPPOCK. (*Chem. News* 76, 231.)

Nach früheren Mitteilungen des Verf. entsteht bei der Fällung von Kupfersalzen durch Schwefelwasserstoff die Verbindung CuS_2 . Neuere Untersuchungen zeigten, daß unter gewissen Bedingungen der Niederschlag die Zusammensetzung CuS besitzt. Die Fällung geschah dabei in der Weise, daß eine mit Salpetersäure angesäuerte Kupfersulfatlösung langsam in die Schwefelwasserstofflösung eingegossen wurde.

E. Thiele.

Über verschiedene basische Kupfersalze und das braune Kuprihydrat, von P. SABATIER. (*Compt. rend.* 125, 101.)

Zur Unterscheidung der verschiedenen Klassen der basischen Metallsalze schlägt der Verf. vor, diejenigen basischen Verbindungen, welche durch Kombination von neutralen Salzen mit den Oxyden oder Hydroxyden entstehen, die prinzipiellen basischen Salze zu nennen. Vom Kupfer sind die folgenden „prinzipiellen“ basischen Salze bekannt:

Nitrat: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Chlorid: $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Bromid: $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Chlorat: $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Thiosulfat: $\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Sulfat: $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Acetat: $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Außer dem Acetat, welches drei Metallatome enthält, kommt in allen basischen Salzen die zweiwertige Gruppe Cu_2O_3 vor. Die vorstehend genannten „prinzipiellen“ basischen Salze entstehen sämtlich durch Einwirkung der neutralen Salze auf das braune Kuprihydrat: $\text{Cu}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$.

Die Darstellungsweise wird dann noch genauer beschrieben. *E. Thiele.*

Thermochemische Daten einiger Kuprerverbindungen, v. P. SABATIER. (*Compt. rend.* 125, 301.)

Verf. hat die Lösungswärme des Kupferoxyds in verschiedenen Säuren, die Hydratationswärme des Kupferoxyds und des neutralen Nitrats, ferner die Bildungswärmen des basischen Nitrats, Sulfats und Bromids bestimmt.

E. Thiele.

Über die Einwirkung des Acetylens auf Kuprisalze (vorläufige Mitteilung), von H. G. SÖDERBAUM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 760—765.)

Acetylen fällt aus ammoniakalischen Kupfersalzlösungen einen schwarzen Körper aus, der an der Luft Sauerstoff aufnimmt und daher im Vakuum getrocknet werden muß. Seine Analyse stimmt annähernd auf die Formel: $\text{nC}_{17}\text{Cu}_8\text{H}_4\text{O}_8$. Beim Erhitzen explodiert er bei 70—80°; Säuren zersetzen ihn unter Bildung einer humusähnlichen Substanz, der die Formel $\text{nC}_{17}\text{H}_4\text{O}_8$ zukommt. Infolge dieser Zersetzlichkeit kann er nicht aus neutralen Lösungen gefällt werden. Dagegen fällt Acetylen aus essigsauerm Kupfer in neutraler Lösung einen sammetschwarzen Niederschlag, dessen Analyse zu der Formel $\text{mC}_8\text{Cu}_4\text{O} + \text{nH}_2\text{O}$ führt. Dieser Körper ist luftbeständig und nur wenig explosiv.

Rosenheim.

Über die Einwirkung des Acetylens auf Kuprisalze (II. Mitteilung), von H. G. SÖDERBAUM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 814—815.)

Wird die Fällung des Kupferacetylids nicht, wie in der ersten Mitteilung beschrieben, in der Wärme, sondern in der Kälte ausgeführt, so resultiert bei + 5° eine schwarze Verbindung, deren Analyse genau auf die Formel $12\text{C}_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ stimmt. Ihre Eigenschaften sind denen der zuerst beschriebenen Verbindungen ähnlich. Nimmt man die Fällung bei ca. 15—20° vor, so resultiert eine Verbindung, in der das Verhältnis Kohle zu Kupfer gestiegen ist, d. h. bei gleichbleibendem Kohlegehalt ist der Kupfergehalt gefallen. *Rosenheim.*

Über die Einwirkung von Zink auf Kupfersilicid, von M. DE CHALMOT. (*Amer. chem. Journ.* 20, 437.)

Das zuerst von DE CHALMOT dargestellte Kupfersilicid Cu_2Si ist ein leicht zersetzbarer Körper. Nach den Angaben von VIGOUROUX verbindet sich Zink, Zinn und Aluminium nicht mit Kieselsäure. Da diese Metalle andererseits leicht Legierungen mit Kupfer bilden, war es von Interesse, die Einwirkung derselben auf Kupfersilicid zu untersuchen. Es ergab sich, daß das Kupfersilicid durch Zink zersetzt wird, unter Freiwerden von Silicium, doch ist die Reaktion eine begrenzte; je mehr Zink in Reaktion tritt, um so mehr Silicium wird frei, und zwar wird bei einem Verhältnis des Zinkes zum Kupfer wie 2:1 fast die ganze Menge Silicium aus dem Kupfersilicid frei gemacht. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung des Kuprihydrats auf die Lösungen von Silbernitrat; basisches Silberkuprit, von P. SABATIER. (*Compt. rend.* 125, 175.)

Nach einer älteren Mitteilung von ROSE wird durch Silberoxyd in einer Lösung von Kupfernitrat das gesamte Kupfer in Form eines hellblauen Kupferhydrates gefällt. Verf. hat diese Reaktion genauer untersucht. Beim Versetzen einer Lösung von Kupfernitrat mit wenig Silberoxyd enthält die Lösung nach einiger Zeit Silbernitrat, während das Silberoxyd verschwunden ist und an dessen Stelle ein bläulich-grünes Pulver sich abgesetzt hat. Es ist dies ein basisches Kupfernitrat. Verwendet man gleiche molekulare Mengen von Silberoxyd und Kupfernitrat, so verwandelt sich unter völliger Entfärbung der Lösung das Silberoxyd in ein blaugraues Pulver, welches ein gemischtes basisches Nitrat von Silber und Kupfer von der Formel:



ist. Dasselbe basische Salz entsteht bei Einwirkung des blauen Kuprihydrats auf Silbernitratlösung. Das basische Silberkupfernitrat bildet ein violett-bläuliches Pulver, das sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadelchen bestehend darstellt. Es ist an der Luft unveränderlich, zersetzt sich jedoch beim Erhitzen und durch Behandlung mit warmem Wasser. Man kann das Salz als ein Tetra-kupfernitrat ansehen, in welchem ein zweiwertiges Kupferatom durch zwei Atome Silber ersetzt ist. *E. Thiele.*

Über die Verunreinigungen von Rohkupfer, von SCHLAGDENHAUFFEN. (*Compt. rend.* 125, 573.)

In verschiedenen Proben von Handelskupfer wurden unter anderem arsenige Säure, Antimonoxyd, selenige Säure und Schwefelblei gefunden. *E. Thiele.*

Notiz über die Lösungen zum elektrolytischen Versilbern und Vergolden, von A. H. ALLEN. (*Chem. News* 76, 199.)

Das Vorkommen von Gold in natürlichen Salzablagerungen und in Seepflanzen, von A. LIVERSIDGE. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 298—299.)

In natürlichem Steinsalz und ähnlichen Mineralien fanden sich 1.1 bis 2.03 Gran Gold per Tonne. Eine Probe von Kelp enthielt sogar per Tonne 22 Gran.
Rosenheim.

Über lösliches Gold, von ZEIGMONDY. (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 546.)

Verfasser erhielt in analoger Weise, wie bei Herstellung des kolloidalen Silbers, wässrige Lösungen von Gold, indem er sehr verdünnte Goldchloridlösungen schwach alkalisch machte und mit Formaldehyd behandelte. Mittels des Dialysators kann man die Lösung in konzentrierter Form erhalten. Dieselbe besitzt eine tiefrote Farbe, ähnlich wie die des Goldrubinglases, und ist schon in Verdünnungen von $\frac{1}{5000}$ % stark gefärbt. Lösungen über $\frac{1}{10}$ % zersetzen sich leicht unter Abscheidung des Goldes. Durch Ansäuern der Lösung schlägt die Farbe sofort in Blau um unter alsbaldiger Fällung des Metalls. Interessant ist, daß auf dieser Lösung Schimmelpilze wachsen, welche das Gold aus der Lösung aufnehmen.
E. Thiele.

Notiz über die sogenannte selektive Wirkung des Cyankaliums auf Gold, von W. A. DICKSON. (*Chem. News* 76, 281.)

Über die Zersetzung von Goldchlorid in verdünnter Lösung, von EL. SONSTADT. (*Chem. News* 77, 74.)

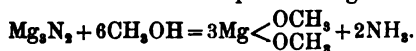
Gruppe II.

Magnesiumnitrid als Reagens, von H. LLOYD SNAPE. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 526—528.)

Mit Chloroform, Hexachloräthan und Benzaldehyd reagiert Magnesiumnitrid bei niedriger Temperatur nicht. Bei höherer Temperatur tritt entweder Zersetzung oder eine komplizierte Reaktion ein.
Rosenheim.

Über die Einwirkung von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid, von EMERICH SZARVASY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 305—309.)

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Mg_3N_2 bei niedriger Temperatur verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung: $Mg_3N_2 + 6CH_3OH = 3Mg < \begin{smallmatrix} OH \\ OCH_3 \end{smallmatrix} + NH_3 + N(CH_3)_3$. Das bei dieser Reaktion gebildete Magnesiumhydroxymethylat ist ein sehr hygroskopischer, von Wasser zersetzlicher Körper. Die Einwirkung der genannten Körper auf einander ist jedoch von Nebenreaktionen begleitet, da das Verhältnis von $NH_3 : N(CH_3)_3$ wie $= 1 : 1$ ist. Wahrscheinlich tritt bei höherer Temperatur folgender zweiter Vorgang in den Vordergrund:



Rosenheim.

Über das Magnesiummethylat, von EMERICH SZARVASY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 806—809.)

Bei gewöhnlicher Temperatur schon wird metallisches Magnesium durch Methylalkohol langsam aufgelöst zu Magnesiummethylat. Dieser Körper krystalli-

siert in durchsichtigen Säulen, welche 3 Mol. Krystallalkohol enthalten. Das alkoholfreie Methylat ist in CH_3OH unlöslich und fällt daher schon beim Erwärmen der Lösung als weißer pulveriger Niederschlag aus. Wasser zersetzt in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und CH_3OH ; Säuren verhalten sich ähnlich. — Durch Brom wird neben Magnesiumbromid Bromoform gebildet.

Rosenheim.

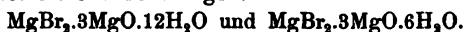
Über methylohlensaures und methylschwefligsaures Magnesium, von EMERICH SZARVASY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1836—1838.)

Beim Durchleiten von CO_2 durch eine methylalkoholische Suspension von Magnesiummethylat entsteht eine klare Lösung, aus der sich methylohlensaures Magnesium: $\text{Mg}(\text{O.CO.OCH}_3)_2$, isolieren läßt. Verwendet man anstatt der Kohlensäure SO_2 , so erhält man den analogen Körper $\text{Mg}(\text{O.SO.OCH}_3)_2$, methylschwefligsaures Magnesium, das alle Reaktionen eines Sulfits zeigt. Seine Konstitution ist demnach, wie die des kohlensauren Salzes, symmetrisch.

Rosenheim.

Über basische Magnesiumsalze, von M. TASSILY. (*Compt. rend.* 125, 605.)

Verf. beschreibt die Verbindungen:



Die beiden Oxybromide verändern sich leicht an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure. Basische Jod-Magnesiumverbindungen zu erhalten, gelang nicht. Nach den Untersuchungen des Verf. und denen anderer Forscher ergibt sich bezüglich der Bildung basischer Salze eine Ähnlichkeit zwischen Magnesium und Zink.

E. Thiele.

Besteht ein wasserhaltiges Doppelchlorid oder Doppelbromid von Natrium und Magnesium? Von A. DE SCHULTEN. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 169—170.)

Die Untersuchungen des Verf. ergeben hinsichtlich der Existenz der Verbindungen ein negatives Resultat.

E. Davidis.

Versuche zur Darstellung von Verbindungen, welche mit Kainit isomorph sind, und einer mit Tachhydrit isomorphen Verbindung, von A. DE SCHULTEN. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 167—169.)

Verf. hat die Synthesen, welche zum Kainit ($\text{K}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4, \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) (*Compt. rend.* III, 928) führten, benutzt, um zu isomorphen Verbindungen zu gelangen. Ein Versuch, Ammoniumkainit darzustellen, ist nicht gelungen. Er erhitzte konzentrierte Lösungen von 56 g $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, 350 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 500 g $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, verdampfte die Flüssigkeit, erhielt aber nur Krystalle von Ammoniumkarnallit $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Nahm er mehr Magnesiumsalz, so entstanden Kieserit und Karnallit; bei Anwendung größerer Mengen von Ammoniumsulfat bildete sich in der Wärme $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Ebenso wenig gelang es Verf., Bromkainit, wie Bromtachhydrit zu gewinnen durch Ersatz der Chlormagnesiumverbindung durch die entsprechende Bromverbindung.

Gebrannte Kalium und Ammoniumkarnallite erhielt Verf. nach folgendem Verfahren: Durch Verdampfen einer Lösung von 30 g KBr und 700 g $\text{MgBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ entstanden Krystalle von der Zusammensetzung $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Dieselben bildeten orthorhombische Prismen $D^{18} \cdot 2.134$. Das von Löwie beschriebene Salz $2\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ist wahrscheinlich ein Gemenge von Bromkaliumkrystallen und gebranntem Karnallit. Bromammoniumkarnallit $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{MgBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ bildet orthorhombische Prismen $D^{15} \cdot 1.989$.

E. Davidis.

Über die Herstellung und Eigenschaften des Calcium-, Strontium- und Baryumborids, von H. MOISSAN und P. WILLIAMS. (*Compt. rend.* 125, 629.)

In Fortsetzung seiner Versuche beschreibt MOISSAN die Darstellung der Boride der alkalischen Erden. Sie entstehen durch Erhitzen einer Mischung von reinem Bor mit den entsprechenden Erdoxyden in einer Kohleröhre im elektrischen Ofen. Während die Ausbeuten nach diesem Verfahren sehr gering sind, erhält man bessere Resultate durch Reduktion von Calciumborat mittels Aluminium im elektrischen Ofen. Ein sorgfältiges Gemisch von 1000 g trockenem Calciumborat, 630 g Aluminium und 200 g fein pulverisierter Zuckerkohle wird gut getrocknet und 7 Minuten lang in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen erhitzt. Wie bei allen diesen Reaktionen sind Dauer und Regelmäßigkeit des Erhitzens von großem Einfluß auf die Ausbeute an Borid. Die erkaltete Schmelze, welche metallglänzenden krystallinischen Bruch zeigt, wird zerkleinert und zunächst mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei ein unangenehm riechendes Gemenge von Gasen entweicht. Der Rückstand wird dann mit konzentrierter Salzsäure gekocht und mit Wasser gewaschen. Etwa noch vorhandene organische Bestandteile werden teilweise durch Schlemmen, teilweise durch Behandlung mit Äther und Toluol getrennt. Schliesslich wird mit Flußsäure behandelt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Calciumborid bildet ein glänzend schwarzes, krystallinisches Pulver, das nur geringe Mengen von Graphit und Borkohlenstoff enthält. Unter dem Mikroskop lassen sich würfelförmige, in dünnen Schichten gelb durchscheinende Krystalle erkennen. Der Körper ist von einer außerordentlichen Härte; er ritzt Bergkrystall und selbst Rubin. Im elektrischen Ofen läßt er sich zu einer homogenen krystallinischen Masse zusammenschmelzen. Chemisch verhält sich das Calciumborid ähnlich wie die anderen Boride. Fluor greift schon in der Kälte unter Feuererscheinung an. Chlor, Brom und Jod wirken erst bei Rotglut ein. Ebenso verbrennt es, an der Luft erhitzt erst bei Rotglut. Auf Wasser wirkt der Körper selbst unter Druck nicht ein; er unterscheidet sich hierdurch sehr deutlich vom Calciumcarbid. In einem Strom von Wasserdampf erhitzt, zersetzt sich der Körper selbst bei 1000° nur langsam. Das im elektrischen Ofen geschmolzene Calciumborid zersetzt Wasser unter Bildung von Wasserstoff. Es scheint also eine andere Zusammensetzung zu besitzen, als das krystallisierte Bôrid. Oxydationsmittel greifen bei Rotglut mit Heftigkeit an. Die Analyse ergab die Formel CB_2 . In genau derselben Weise wurden die Boride von Strontium und Baryum erhalten. Sie zeigen die gleichen chemischen Eigenschaften und die analoge Zusammensetzung. Die spezifischen Gewichte sind: Calciumborid 2.33, Strontiumborid 3.28, Baryumborid 4.36. Auch Strontium- und Baryumborid ritzen Rubin.

E. Thiele.

Über eine neue Methode zur Darstellung der Karbide durch Einwirkung von Calciumkarbid auf Metalloxyde, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 125, 839.)

Wie Verf. früher gezeigt hat, wirkt Calciumkarbid in der Hitze als energisches Reduktionsmittel. Schmilzt man Metalloxyd mit Calciumkarbid zusammen, so wird, falls das Metall kein Karbid bildet, Metall abgeschieden. Im

Fälle Karbide des betreffenden Metalles existenzfähig sind, werden diese gebildet, und zwar vollzieht sich hier die Umsetzung nach der Gleichung $RO + CaC_2 = RCn + CaO$, in welcher R ein Metall und n eine wechselnde Zahl von Kohlenstoffatomen bedeutet. Verf. hat in dieser Weise die Karbide von Aluminium, Mangan, Ammonium, Molybdän, Wolfram, Titan und Silicium hergestellt, während Blei, Wismut und Zinnoxid einfach zu Metallen reduziert wurden.

E. Thiele.

Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes, von K. ZULKOWSKI. (*Chem. Ind.* 11, 69, 93.)

Den Schlussfolgerungen des Verf. sind die folgenden Sätze zu entnehmen: Die für die Cementerzeugung tauglichen Hochofenschlacken sind hochbasische Metasilikate, deren leicht stattfindende Selbstersetzung nur durch plötzliche Abkühlung (Granulierung) hintangehalten werden kann. Zufolge ihrer anhydridartigen Konstitution haben sie das Bestreben, Wasser zu binden, und dieses Löschen wird wesentlich unterstützt durch die Gegenwart von alkalischen Substanzen, z. B. der alkalischen Erden oder Alkalien, ohne daß dieselben hierbei eine chemische Verbindung eingehen. Die Wasserverbindung der gepulverten hochbasischen Metasilikate ist mit einer Formveränderung und Volumvermehrung der Körnchen verknüpft, wodurch dieselben alle vorhandenen Hohlräume ausfüllen und sich neben- und übereinander lagern und so allmählich zu kompakten Massen erstarren.

E. Thiele.

Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes, von K. ZULKOWSKI und H. LÖSTER. (*Chem. Ind.* 21, 225.)

Die in dem vorstehenden Referat besprochene Theorie wird durch Darstellung verschiedener hochbasischer Silikate und der Prüfung ihrer hydraulischen Eigenschaften ergänzt.

E. Thiele.

Über die Herstellung von Strontiumsulfid durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Strontium oder Strontiumkarbonat, von J. R. MOURELO. (*Compt. rend.* 125, 775.)

Strontium wird in einer Porzellanröhre im Schwefelwasserstoffstrom auf Rotglut erhitzt. Es bildet sich das nicht phosphoreszierende Monosulfid SrS .

E. Thiele.

Über die Beständigkeit der phosphoreszierenden Strontiumsulfide, von J. R. MOURELO. (*Compt. rend.* 125, 462.)

Die verschiedenen Strontiumsulfide zersetzen sich an der Luft, besonders in der Wärme, nach längerer oder kürzerer Zeit. Verunreinigungen, besonders alkalischer Natur, steigern die Fluoreszenz der Sulfide und bewirken auch eine größere Beständigkeit gegen oxydierende Einflüsse. Die Strontiummonosulfide zeigen eine größere Tendenz, in Polysulfide überzugehen.

E. Thiele.

Über die Dauer des Phosphoreszenzvermögens des Schwefelstrontiums, von J. R. MOURELO. (*Compt. rend.* 125, 1098.)

Über eine interessante Sulfidbildung, von J. WOLFMANN. (*Oestr. Chemiker-Ztg.* 1, 57.)

In den rückständigen Glühmassen aus einem Strontianbetriebe konnten kleine Mengen von Strontiumsulfid nachgewiesen werden. Es läßt dies auf eine Reduktion des vorhandenen Strontiumsulfats schließen. Der Körper wurde in kleinen rubinroten Krystallen vorgefunden, doch konnte seine Zusammensetzung nicht genau bestimmt werden.

E. Thiele.

Einwirkung von Strontiumchromat auf Mercurichlorid, von G. IMBERT und G. BELOUGON. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 471—473.)

Verf. erhalten auf geeignete, näher beschriebene Methode eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{SrCrO}_4 \cdot 2\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$, welche man aus Wasser ohne Zersetzung umkristallisieren kann. *E. Davidis.*

Einwirkung von Strontiumchromat auf Mercurichlorid, von G. BELOUGON. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 473—474.)

Verf. erhält nach der näher beschriebenen Methode ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $2(\text{SrCrO}_4 \cdot 3\text{HgCl}_2) \cdot \text{HCl}$. *E. Davidis.*

Neubestimmung des Atomgewichtes von Zink, von H. N. MORSE und H. B. ARBUCKLE. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 195.)

MORSE und BURTON haben vor längerer Zeit eine Atomgewichtsbestimmung des Zinks ausgeführt (*Amer. Chem. Journ.* 10, 131), welche auf der Wägung des durch Erhitzen des Zinknitrats erhaltenen Oxyds beruht. Durch die Untersuchungen von RICHARDS und ROGER ist nachgewiesen, daß derartig dargestelltes Zinkoxyd immer gewisse Mengen von freiem Stickstoff und Sauerstoff zurückhält, selbst wenn man dasselbe auf sehr hohe Temperaturen erhitzt hat. Eine Revision der angegebenen Daten war also notwendig. Durch mehrfache Destillation gereinigtes Zink wurde in das Nitrat übergeführt und die Gasmengen in dem durch Erhitzen des Nitrats gewonnenen Oxyd genau bestimmt und analysiert. Die Abscheidung der Gase geschah in der Weise, daß das Oxyd im Vakuum mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde. Es ergab sich danach ein Gasgehalt für 1 g Oxyd zwischen 0.237 und 0.329 ccm. Der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches war sehr verschieden, zwischen 14 % und 35 %. Während das Atomgewicht des Zinks ohne Berücksichtigung der okkludierten Gase zu 65.328 gefunden wurde, ergab die Berechnung unter Zugrundelegung der aus den eingeschlossenen Gasmengen sich berechnenden Korrektur 65.457.

E. Thiele.

Eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Zink, von H. L. MORSE und H. B. ARBUCKLE. (*Chem. News* 20, 195.)

Siehe vorstehendes Referat.

Über die Umstände, welche die Lösungsgeschwindigkeit von Zink in verdünnten Säuren beeinflussen, mit besonderer Rücksicht auf den Einfluß gelöster Metallsalze, von JOHN BALL. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 641—649.)

Zinkstücker von möglichst gleicher äußerer Beschaffenheit und von gleichem Gewicht wurden in einem Kolben unter Zusatz verschiedener Sulfate bzw. Chloride in Schwefelsäure bzw. Salzsäure gelöst und der entwickelte Wasserstoff unter Beobachtung der Zeit im Nitrometer nach dem Luftverdrängungsverfahren gemessen, woraus sich die Geschwindigkeit der Auflösung berechnen liefs. Setzt man die Maximallösungsgeschwindigkeit = 1, so ist diese Gröfse für die folgenden Metalle als Sulfate: $\text{Mg} = 0.98$, $\text{Al} = 1.02$, $\text{Cr} = 1.86$, $\text{Mn} = 2.06$, $\text{Fe} = 2.34$, $\text{Ag} = 9.36$, $\text{Co} = 18.09$, $\text{Cu} = 21.70$, $\text{Ni} = 37.87$. Für die Chloride, bei denen noch hinzukommt: $\text{Pb} = 3.15$, $\text{Sn} = 5.07$, $\text{Au} = 38.90$, $\text{Pt} = 42.19$, gestaltet sich die Reihenfolge ähnlich, doch kommen Abweichungen vor. Vergrößerung des Salzzusatzes über 0.02 g brachte keine Veränderung hervor. *Rosenheim.*

Erstarrungspunkte der Legierungen von Zink mit anderen Metallen,
 von CHARLES THOMAS HEYCOCK und FRANCIS HENRY NEVILLE. (*Journ.*
chem. Soc. 71, 383—422.)

Durch Zinn, Wismuth, Thallium, Cadmium, Blei, Antimon, Magnesium und Aluminium wird der Erstarrungspunkt des Zinks herabgedrückt, während Zusatz von Silber, Gold, Kupfer und Platin ihn erhöht. Das sehr umfangreiche Einzelmaterial ist in zahlreichen Tabellen und Kurventafeln zusammengestellt. Aus den Unregelmäßigkeiten in den Kurven lassen sich gewisse Schlüsse über die Existenz chemischer Verbindungen zwischen Zink und den genannten Metallen ziehen.

Rosenheim.

Über das Atomgewicht des Cadmiums, von H. N. MORSE und H. B. ARBUCKLE. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 586.)

Die Korrektur, welche nach obigem Referat durch die Okklusion von Sauerstoff und Sauerstoff bei Herstellung des Zinkoxyds durch Glühen des Zinks bezüglich des Atomgewichtes von Zink nötig geworden war, dehnen die Verf. jetzt auch auf das früher von MORSE und JONES bestimmte Atomgewicht des Cadmiums aus. Es ergab sich, daß 1 g Cadmiumoxyd im Mittel 0.258 ccm Sauerstoff enthielt. Nach neuen und alten Bestimmungen des Atomgewichtes rechnet man dasselbe unter Zugrundelegung der für die okkludierten Gase notwendigen Korrektur auf 112.38 und stimmt also mit dem von BUCHER angegebenen Mittelwerte von 112.38 überein.

E. Thiele.

Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen im Wasser, von E. RIMBACH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 3073—3089.)

Die folgenden Cadmiumdoppelchloride wurden der Untersuchung unterworfen: 1) $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$, 2) $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$, 3) $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4) $4\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$, 5) $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, 6) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, 7) $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Entgegen älteren Angaben wurde gefunden, daß die äquimolekularen Doppelsalze von Chlorcadmium mit KCl bzw. NH_4Cl nicht gleichen Wassergehalt haben, sondern den oben angegebenen Formeln entsprechend zusammengesetzt sind. Dasselbe gilt auch für ihr Krystallsystem. Beide Salze sind unzersetzt in Wasser löslich. Die nach dem Typus $4\text{RCl} \cdot \text{CdCl}_2$ zusammengesetzten Ammonium- und Ammoniums Salze lösen sich nur unter Zersetzung, welche durch folgenden Gleichgewichtszustand gegeben ist:



Bei der Siedetemperatur der gesättigten Lösungen ist die Spaltung nur geringfügig; sie nimmt mit abnehmender Temperatur aber stark zu. Im Temperaturintervall -3° bis $+105^\circ$ befinden sich beide Körper in ihrem Umwandlungsintervall, wenigstens konnte weder durch die dilatometrische noch durch die thermometrische Methode eine Umwandlungstemperatur ermittelt werden. Im Gegensatz dazu befinden sich die oben angeführten Baryum- und Magnesiumsalze im ganzen untersuchten Temperaturbereich außerhalb ihres Umwandlungsintervalles. Bei der Diffusion zerfallen jedoch auch diese Körper, wobei CdCl_2 als der schwerer diffundierende Bestandteil erscheint. — Bei sämtlichen unzersetzt löslichen Doppelsalzen ist die Löslichkeitszunahme mit der Temperatur $\frac{dP}{dT}$ bedeutend höher als bei den Einzelsalzen. Doch ist es nicht

möglich, irgend welche allgemeinen Beziehungen zwischen Löslichkeit der Doppelsalze und der der Komponenten festzustellen. Ein Diagramm giebt ein klares Bild der Versuchsergebnisse, die bei der Untersuchung dieses zuletzt erwähnten Punktes erhalten wurden.

Rosenheim.

Über die Konstitution des Quecksilbers, von C. LIEBENOW. (*Zeitschr. Elektrochemie* 4, 515.)

Aus Messungen der Leitfähigkeit des Quecksilbers und verschiedener Legierungen desselben bei verschiedenen Temperaturen gelangt Verf. zu dem Schluss, daß flüssiges Quecksilber aus einer Legierung von ein- und mehratomigen Quecksilbermolekülen besteht, in welcher die einatomigen im Überschuss sind.

E. Thiele.

Löslichkeit und Diffusion einiger Metalle in Quecksilber (II. Mitteilung), von W. J. HUMPHREYS. (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1679—1691.)

Zur Fortsetzung der früheren Arbeit (*Transact. Amer. Inst. Min. Engin.* [1896] 69, 243) wurde nach den dort beschriebenen Methoden Aluminium, Antimon, Cadmium, Magnesium, Thallium, sowie verschiedene Legierungen auf ihre Löslichkeit und Diffusionsfähigkeit in Quecksilber untersucht. Die ausführlichen Resultate sind in Kurventafeln und Tabellen zusammengestellt. Von Legierungen scheinen nur die in Quecksilber löslich zu sein, die nicht wirkliche chemische Verbindungen sind. Löslichkeit und Diffusion scheinen im Zusammenhang mit dem Atomgewicht zu stehen. Wenigstens wachsen beide Größen mit zunehmendem Atomgewicht.

Rosenheim.

Der Übergang von Merkuro- und Merkurisalzen in einander, von SEIHAOCHI HADA. (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1667—1678.)

Beim Erhitzen und im Lichte zersetzen sich Merkurosalze in Merkurisalze und Quecksilber, während die Merkurisalze bei niedriger Temperatur in Gegenwart von Quecksilber wieder in die Merkuerverbindungen übergehen. Die Untersuchung wurde an Nitraten, Sulfaten, Phosphaten, Acetaten, Chloriden etc. ausgeführt.

Rosenheim.

Die Nitrite des Quecksilbers und ihre verschiedenen Entstehungsbedingungen, von P. C. RAY. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 337—345.)

Bleibt das früher beschriebene (*Z. anorg. Chem.* [1896] 12, 368) Merkuronitrit längere Zeit in der salpetersauren Mutterlauge, so bildet sich daraus ein wasserhaltiges Nitrit, $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, und Marignacs-Salz, ein basisches Nitrat: $5\text{Hg}_2\text{O} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$. Beim freiwilligen Verdunsten einer wässrigen Lösung des Nitrits entstehen drei basische Salze: 1) $9\text{Hg}_2\text{O} \cdot 4\text{HgO} \cdot 5\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 2) $\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3) $12\text{HgO} \cdot 5\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Die beiden ersteren lösen sich glatt in verdünnter Salpetersäure.

Rosenheim.

Krystallographie des wasserhaltigen Merkuronitrits, von T. H. HOLLAND. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 346—348.)

Vgl. das vorige Referat. Die citronengelben Krystalle von $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ sind triklin und weisen nur wenige Formen auf.

Rosenheim.

Verbindungen von Hydrazin mit Quecksilbersalzen, von K. A. HOFMANN und E. C. MARBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 2019—2022.)

Beim Zusatz einer alkohol-ätherischen Hydrazinchloridlösung zu einer eben solchen Lösung von Sublimat fällt ein zuerst flockiger, dann kristallinischer weißer Niederschlag von $\text{N}_2\text{H}_4\text{HgCl}_2$ aus, welcher durch Wasser in das gelbliche $\text{N}_2\text{H}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ übergeht. Letzteres ist explosiv. Aus wässrigen Lösungen

von Hydrazinnitrat und Merkurinitrat entsteht $N_2H_4Hg(NO_3)_2$, ein weißer, krystallinischer, nicht explosibler Körper, während sich aus Merkuronitrat eine Verbindung $N_2H_4Hg_2(NO_3)_2$ bildet.

Rosenheim.

Über die Farbe des amorphen Quecksilberjodürs, von M. FRANCOIS. (*Chem. News* 77, 50.)

Reines Quecksilberjodür besitzt eine lebhaft gelbe Farbe; die grünliche Nuance der meisten Präparate rührt von freiem Quecksilber her und erhält man ein rein gelbes Produkt erst durch Behandlung desselben mit verdünnter Salpetersäure.

E. Thiele.

Über die Nachwirkung von Ammoniumphosphat und Quecksilberchlorid im Lichte der Ionen-Theorie, von D. CARNEGIE und F. BURT. (*Chem. News* 76, 174.)

Über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid, von A. PARTHEIL und E. AMORT. (*Oester. Chem.-Ztg.* 1, 6.)

Die Verff. haben die schon aus dem Jahre 1826 von STROMEYER stammenden Angaben über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid geprüft. Dieser fand, daß sich dabei zunächst arsenige Säure und Quecksilberchlorür bilden. Bei einem starken Überschuß von Arsenwasserstoff wird schließlich eine Verbindung von Quecksilber mit Arsen gebildet. Die Reaktion verläuft indessen nicht in dieser glatten Weise, sondern es werden der Reihe nach unter Bildung von Salzsäure drei Wasserstoffatome durch den Rest $HgCl$ ersetzt und es entstehen so die Körper AsH_3HgCl (bläsgelber Niederschlag), $As(HgCl)_2$ (orangegelber Niederschlag), $As(HgCl)_3$ (brauner Niederschlag). Bei weiterer Einwirkung von Arsenwasserstoff auf das dreifache Chlor-Quecksilberarsen entsteht dann wieder Salzsäure und Quecksilberarsen As_2Hg_3 als schwerer, schwarzer, pulveriger Niederschlag.

E. Thiele.

Über Fehling'sche Lösung, von O. ROSENHEIM und P. SCHIEDROWITZ. (*Chem. News* 77, 93.)

Notiz über Fehling'sche Lösung, von J. B. TINGEL. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 126.)

Gruppe III.

Über den Einfluß der Atmosphäre auf Aluminium, von A. LIVERSIDGE. (*Chem. News* 77, 207.)

Es ergab sich, daß Aluminium bezüglich seiner Oxydationsfähigkeit durch die atmosphärische Luft durchaus nicht auf eine Stufe mit den Edelmetallen gestellt werden darf.

E. Thiele.

Über die Herstellung bleifreier Aluminiumsalze der Weinsäure und Citronensäure, von L. DE KONNINGH. (*Chem. News* 77, 119.)

Über die Darstellung von Aluminiumchlorid, von RICHARD ESCALES. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1314—1317.)

Der Verf. hat beobachtet, daß die Bildung von Aluminiumchlorid aus metallischem Al und gasf. HCl auch ohne Wärmezufuhr von aufsen vor sich geht, nachdem die Reaktion einmal eingeleitet ist. Er verfährt zur Darstellung von wasserfr. $AlCl_3$ also folgendermaßen: Eine Exsiccatorglocke, die seitlich und oben mit Tubus versehen ist, wird auf eine ebene Glasplatte gestellt, auf

der eine Asbestplatte auf einem Glasdreifuß liegt. Auf dem Asbest befindet sich das Metall (ca. 20 g). Zunächst wird die Glocke durch den seitlichen Tubus mit HCl gefüllt und sodann durch den oberen Tubus einige Gramm auf Rotglut erhitztes Aluminium auf den Asbest geworfen. Hierdurch wird die Reaktion eingeleitet und schreitet bis zur vollständigen Umwandlung des Aluminiums fort.

Rosenheim.

Darstellung krystallisierter Thonerde durch Einwirkung von Chlor auf ein Alkalialuminat, von H. LOYER. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 345 bis 346.)

In ein Porzellanrohr von 2 cm Durchmesser, in welchem sich ein Gemenge von 50 g Natrium oder Kaliumaluminat mit 1 % igem Kaliumchromat befindet, wird 4—5 Stunden ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Es entwickelt sich reichlich Sauerstoff. Die Röhre enthält eine rosenrote Krystallmasse, aus mikroskopischen, hexagonalen, tafelförmigen Krystallen bestehend. Dieselben sind unlöslich in Salzsäure und Salzpetersäure und haben ein höheres spezifisches Gewicht als Methylenjodid. Die Reaktion scheint nach der Gleichung $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O} + 2\text{Cl} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaCl} + \text{O}$ zu verlaufen. NaCl wurde nachgewiesen. Das Alkalialuminat wurde erhalten durch Erhitzen von 100 g Thonerdehydrat mit 30 g Alkali auf Rotglut, Auslaugen der Masse mit Wasser und Verdampfen des Lösung.

E. Davids.

Über die Verunreinigungen des Aluminiums und seiner Legierungen, von E. DEFAOQS. (*Compt. rend.* 125, 1174.)

Verf. hat elektrolytisch hergestelltes Aluminium verschiedener Herkunft mit verdünnter Salzsäure und verdünntem Königswasser behandelt und die sich dabei ergebenden Rückstände näher untersucht. Es fand sich Kieselsäure, Silicium, Eisenoxyd, Thonerde und Kupfer.

E. Thiele.

Über einige neue Spektrallinien von Sauerstoff und Thallium, von H. WILDE. (*Compt. rend.* 125, 708.)

Bei Gelegenheit der Untersuchung des Spektrums von Argon fand der Verf. drei neue Linien, von denen zwei dem Sauerstoffspektrum zugehörten, während die dritte dem Thallium zugeschrieben werden mußte.

E. Thiele.

Atomgewichtsbestimmung von Praseodym und Neodym, von H. C. JONES. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 345.)

Einleitend giebt der Verf. eine Zusammenstellung der Arbeiten über die beiden obengenannten Elemente. Er beschreibt dann die Reinigung des für die vorliegenden Untersuchungen benutzten Materials. Das Doppelnitrat des Praseodyms mit Ammoniak wurde durch vielfache fraktionierte Krystallisation gereinigt, die Erde mit Oxalsäure gefällt und durch Glühen in das Oxyd und wieder in das Nitrat übergeführt. Um die letzten Spuren von Cer zu entfernen, wurde das Nitrat in einer großen Menge Wasser gelöst, wobei Cer als basisches Nitrat ausfällt. Eine spektroskopische Untersuchung des Materiales ergab jetzt nur noch die Anwesenheit einer Spur von Lanthan. Das Oxyd zeigte eine dunkelbraune Farbe und besaß die gewöhnlichen Eigenschaften eines Superoxyds. Beim Lösen in Schwefelsäure fand heftige Sauerstoffentwicklung statt. Durch Wasserstoff wurde es leicht zum Sesquioxyd reduziert. Letztere Reaktion wurde auch zur Bestimmung des Atomgewichtes angewandt, indem man das Superoxyd im Wasserstoffstrom zu Sesquioxyd reduzierte und dieses

in Sulfat überführte und die überschüssige Schwefelsäure durch vorsichtiges Abrauchenlassen vertrieb. Aus einer Reihe von zwölf Bestimmungen ergab sich das Atomgewicht des Praseodyms zu 140.46 bezogen auf Sauerstoff = 16. Eine in gleicher Weise gereinigte Probe von Neodymoxyd ergab nach einer in analoger Weise ausgeführten Atomgewichtsbestimmung im Mittel 143.55. Bei letzteren Bestimmungen zeigte sich eine Schwierigkeit, indem das Neodym nicht absolut frei von Praseodym zu erhalten war. Die Resultate widersprechen denen von v. WELSBACH, welcher für Praseodym das Atomgewicht 143.6, für Neodym 140.8 angiebt.

E. Thiele.

Über die Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Praseodym- und Neodymsulfat, von H. C. JONES und H. N. REESE. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 606.)

Gruppe IV.

Das Atomgewicht des Kohlenstoffes, von ALEXANDER SCOTT. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 550–564.)

Bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Kohlenstoffes durch Verbrennung von Diamant oder Graphit zu Kohlensäure wurde bei der Reduktion der Gewichte auf den leeren Raum nicht die Volumenzunahme der Kalilauge durch die Kohlensäureabsorption berücksichtigt. Indem der Verf. diese Korrektur bei den von DUMAS und STAS, ERDMAN und MARCHAND, ROSCOE, FRIEDEL und von DER PLAATS ausgeführten Untersuchungen anbringt, berechnet er das Atomgewicht von C zu 12.0008, statt 12.0048. — Auch bei der von STAS durchgeführten Atomgewichtsbestimmung durch Überführung von Kohlenoxyd in Kohlendioxyd findet er eine ganze Reihe von Fehlerquellen, die er z. T. experimentell prüft. Im ganzen hält er das Atomgewicht des Kohlenstoffes für durchaus noch nicht sicher bestimmt und macht schliesslich eine Reihe von Vorschlägen, z. B. Verbrennung reiner Kohlenwasserstoffe, Titration des Silbers in organischen Silbersalzen etc., die eine genaue Bestimmung ermöglichen sollen.

Rosenheim.

Über das Spektrum des Kohlenstoffes, von A. DE GRAMMONT. (*Compt. rend.* 125, 172.)

Verf. hat das Spektrum des Kohlenstoffes nach der von ihm früher beschriebenen Methode mit Hilfe der geschmolzenen Alkalikarbonate beobachtet. Bei den zunächst untersuchten verschiedenen Sorten von Kohle zeigte sich ein sehr gut sichtbarer, etwas verschwommener Streifen im Rot, der jedoch im Dissoziationsspektrum der geschmolzenen Karbonate niemals zu sehen war. Es scheint, daß diese Linien speziell dem Graphit oder aber dem Wasserstoff zugeschrieben werden müssen. Um diese Frage zu entscheiden, wurden nun die Spektren der geschmolzenen Karbonate in einer Wasserstoffatmosphäre untersucht. In der vorliegenden Abhandlung werden die hierzu benutzten Apparate beschrieben. Weitere genauere Angaben über die Wellenlängen der Linien sollen folgen.

E. Thiele.

Über das Spektrum des Kohlenstoffes in geschmolzenen Salzen, von A. DE GRAMMONT. (*Compt. rend.* 125, 237.)

Verf. giebt die genauen Daten der nach der vorstehend referierten Untersuchung gefundenen Wellenlängen.

E. Thiele.

Über die Atomrefraktionen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und den Halogenen, von J. TRAUBE. (Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 39—42.)

Den von BRÜHL aus den Brechungsquotienten homogener Flüssigkeiten bestimmten Atomrefraktionen der im Titel genannten Elemente haftet infolge der Association ein Fehler an, so daß sie nicht in Übereinstimmung sind mit den von TRAUBE aus dem Volumen berechneten. Berücksichtigt man bei den BRÜHL'schen Bestimmungen die Association, so erhält man Werte, die mit den TRAUBE'schen in besserer Übereinstimmung sind. Die folgende Tabelle giebt die Atomrefraktionen für die C-Linie.

	TRAUBE	BRÜHL-TRAUBE
C	2.86	2.68
H	0.90	0.98
O'	1.59	1.51
O''	1.59	1.96
O ₂	1.59	1.57
Cl	6.07	6.00
Br	8.80	8.79
J	13.76	13.74
Doppelte Bind.	1.40	1.49
Dreifache „	1.59	1.82

O' ist Hydroxylsauerstoff, O'' Carbonylsauerstoff, O₂ Äthersauerstoff. *Rosenheim.*
Über die Einwirkung einer Mischung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle, von ALEX. NAUMANN und F. G. MUDFORD. (Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 347—354.)

Nach RICH. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* 1895, X, 74—77) geht beim Überleiten von Chlor, das durch Wasserdampf gesättigt ist, über schwache, rotglühende Kohle folgende Reaktion vor sich: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{HCl} + \text{CO}$. Die Versuche der Verf. führen dagegen zu dem Resultat, daß der Vorgang folgendermaßen verläuft: $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{C} = 4\text{HCl} + \text{CO}_2$. Das Auftreten des Kohlenoxydes wird durch Reduktion des Kohlendioxydes durch die Kohle erklärt. Weiter schlossen die Verf. aus ihren Versuchen und aus den thermochemischen Daten, daß bei zweckmäßigen Einrichtungen im Großbetriebe der Prozefs der Salzsäurebildung ohne dauernde Wärmezufuhr von außen vor sich gehen wird.

Rosenheim.

Die direkte Vereinigung von Kohle mit Wasserstoff, von WILLIAM ARTHUR BONE und DAVID SMILES JERDAN. (Journ. Chem. Soc. 71, 41—61.)

Beim Überleiten von Wasserstoff über hellrotglühende Kohle (1200°) im Porzellanrohr bildet sich eine kleine Quantität Methan, kein Acetylen.

Beim Übergehen des elektrischen Lichtbogens zwischen Kohlen in einer Wasserstoffatmosphäre bildet sich Methan und Acetylen so lange, bis zwischen CH_4 , C_2H_2 und H_2 ein Gleichgewichtszustand hergestellt ist, der von der Spannung in den Kohlenspitzen abhängt. Dasselbe Gleichgewicht stellt sich ein, wenn man den elektrischen Bogen sich in einer Acetylen- oder Methanatmosphäre bilden läßt. Ein gewisser Teil dieser Körper wird dabei zunächst zersetzt. Ein Gasgemisch im Gleichgewichtszustand bei 60 Volt enthielt $\text{C}_2\text{H}_2 = 7.5\%$, $\text{CH}_4 = 3.8\%$.

Die Versuche sind besonders deswegen von Bedeutung, weil sie die fundamentalen Versuche BERTHELOT's korrigieren und ergänzen. *Rosenheim.*

Die Explosion von Acetylen mit weniger als seinem eigenen Volumen Sauerstoff, von WILLIAM ARTHUR BONE und JOHN CANNELL CAIN. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 26—41.)

Wird Acetylen mit einem Zusatz von 25—100 Volumenprozenten Sauerstoff zur Explosion gebracht, so bildet sich hauptsächlich nach der Gleichung $C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2$, Kohlenoxyd und Wasserstoff, welche daher auch nach dem Abkühlen noch unter beträchtlichem Druck stehen. Das überschüssige Acetylen erleidet Zersetzung unter Ausscheidung von Kohle. In ganz geringer Menge bildet sich Kohlensäure, während Methan nicht beobachtet werden konnte. Ein kleiner Rest des Acetylens (ca. 1%) bleibt unzersetzt. — Die Explosion des sehr sorgfältig hergestellten und analysierten Acetylensauerstoffgemisches wurde in einem 3.5 m langen Bleirohr vorgenommen. *Rosenheim.*

Über die Bildung gemischter Hydrate aus Acetylen und anderen Körpern, von DE FORCRAND und S. THOMAS. (*Compt. rend.* 125, 109.)

In derselben Weise, wie die Verf. nach früheren Versuchen Hydrate von Schwefelwasserstoff durch gleichzeitige Einwirkung von Druck und Kälte auf die Gase bei Gegenwart von Wasser erhalten hatten, gelangten sie auch zu Hydraten von verschiedenen Körpern. So wurde ein gemischtes Hydrat von Acetylen und Tetrachlorkohlenstoff erhalten, das unterhalb einer Temperatur von 50° beständig war, dann aber unter Aufschäumen zersetzt wurde. In gleicher Weise wurden Hydrate aus verschiedenen anderen gasförmigen organischen Verbindungen erhalten. Auch Acetylen, Kohlensäure und schweflige Säure gaben krystallisierte Hydrate, die unterhalb des Gefrierpunktes beständig sind. *E. Thiele.*

Über die Verbrennung des Leuchtgases in Gasmotoren, von F. HABER und A. WEBER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 145—151.)

Bei Vollbelastung der Motore finden sich in den Auspuffgasen keine brennbaren Bestandteile. Bei Halbbelastung fanden sich Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd, die einen Verlust von etwa 5—6% des Heizwertes des Leuchtgases ausmachen. Die Ursache der unvollständigen Verbrennung liegt in der schwachen Explosibilität einiger Partien (besonders an der Kolbenfläche) des nicht homogenen Explosionsgemisches. *Rosenheim.*

Eine Reaktion des Kohlenoxyds, von A. MERMET. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [8] 17, 467—471.)

Verf. weist CO durch eine mit Salpetersäure angesäuerte und mit Silbernitrat versetzte Lösung von Kaliumpermanganat nach, welche bei Gegenwart von Kohlenoxydgas entfärbt wird. Luft mit einem Gehalt von $\frac{1}{500}$ und $\frac{1}{10000}$ CO entfärbt die rosagefärbte Lösung in einer Zeit von 1—24 Stunden. Darstellung der Lösung: 2—3 g $AgNO_3$ werden in 1 l Wasser gelöst. Lösung A: 1 l Wasser wird mit wenigen Tropfen salzsäurefreier Salpetersäure gekocht, dann tropfenweise mit einer Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, bis alle organische Substanz zerstört ist. Nach dem Abkühlen werden in der so erhaltenen Flüssigkeit 1 g krystallisiertes $KMnO_4$ und 50 ccm reine HNO_3 aufgelöst. Lösung B. Die Anwendung dieser rosagefärbten Flüssigkeit erfordert Vorsicht, da ja auch andere organische Substanzen dieselbe reduzieren können. Die geringsten Mengen CO-Gases können aber mit derselben nachgewiesen werden, wenn die zu untersuchende Luft erst durch Watte filtriert, mit

H₂SO₄ u. s. w. gereinigt ist. Je höher der Gehalt an CO, um so schneller natürlich die Entfärbung. Bei Gegenwart von Leuchtgas oder schwefelhaltigen Gasen wird ein gleiches Resultat erlangt, jedenfalls aber durch Eintreten der Reaktion die Gegenwart eines schädlichen Gases angezeigt. Durch eingehendere Untersuchung läßt sich dann feststellen, ob die Reduktion von CO oder von anderen Gasen herrührt.

Zur Ausführung des Versuches werden zwei Kolben mit Wasser gefüllt, der eine in dem zu untersuchenden Raum, der andere in der freien Luft entleert. Letzterer dient zur Kontrolle. Das anzuwendende Wasser muß natürlich frei sein von organischen Substanzen. Die beiden Kolben stellt man dann auf weißes Papier, giebt in jeden 25 ccm der obigen Flüssigkeit und überläßt die Gefäße unter Vermeidung zu starker Belichtung sich selbst. Die Flüssigkeit des Kolbens, welcher CO-Gas enthält, wird innerhalb der oben angegebenen Zeit entfärbt, während der andere Kolben mehr oder weniger Rosafärbung zeigt.

E. Davidis.

Über den zeitlichen Verlauf der Oxydation von Gasen durch Flüssigkeiten, von VICTOR MEYER und ERNST SAAM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1935—1940.)

Wasserstoff und Kohlenoxyd werden bekanntlich von neutraler und alkalischer Permanganatlösung glatt oxydiert, und zwar erfolgt diese Reaktion der Zeit nach vollkommen regelmäÙig. Eine 5—2½ %ige Permanganatlösung absorbiert in 5 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur ca. 1 ccm H, während verdünntere Lösungen weit langsamer oxydieren. Von Kohlenoxyd werden in 5 Minuten je 2.4 ccm absorbiert. Die homologen Paraffinkohlenwasserstoffe verhalten sich wie Wasserstoff, doch reagieren sie um so langsamer, je größer ihr Kohlenstoffgehalt ist. Propan wird kaum noch merklich angegriffen. Äthylen und Acetylen werden momentan oxydiert. — Wasserstoff wird auch von Silberoxyd und Silbernitrat oxydiert unter Ausscheidung von schwammigem Silber; doch geht diese Reaktion nur sehr langsam vor sich.

Rosenheim.

Die Menge der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure, von W. CARLETON WILLIAMS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1450—1456.)

Der Verf. giebt zunächst eine Zusammenstellung der in diesem Jahrhundert ausgeführten Bestimmungen der atmosphärischen Kohlensäure aus allen Weltteilen. Die von dem Verf. in Sheffield und Umgebung selbst ausgeführten zahlreichen Bestimmungen nach der etwas modifizierten PETTENKOPFER'schen Methode ergaben, daß in der Stadt der Kohlensäuregehalt der Luft höher ist als in der Vorstadt (Maximum = 6.22 Vol. resp. 5.14 Vol. auf 10.000 Volumen); Nebel und Schnee verursachen Anwachsen der CO₂, Regen hat keine Einwirkung. Außerdem hängt die Kohlensäuremenge ab von der Windrichtung, Jahreszeit, Temperatur und Barometerstand, allerdings nur innerhalb sehr enger Grenzen.

Rosenheim.

Über die Verteilung der Kohlensäure in der Luft, von W. C. WILLIAMS. (*Chem. News* 76, 209.)

Die Versuche ergaben, daß die Verteilung der Kohlensäure in der Luft bewohnter Räume nicht gleichmäÙig ist.

E. Thiele.

er die Verunreinigungen flüssiger Kohlensäure, von H. LANGE. (*Zeitschr. compr. und flüssige Gase* 1, 176.)

Verf. beschreibt ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Verunreinigungen, welche durch Kalilauge nicht absorbierbar sind. Das Verfahren soll erster Linie in der Brauereipraxis Verwendung finden. *E. Thiele.*

Einwirkung saurer Oxyde auf Salze der Hydroxysäuren, von GEORGE G. HENDERSON und JOHN M. BARR. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1451—1457.)

Fortsetzung der früheren Arbeiten. Nach bekannten Methoden wurden gestellt:

1) Salze der Äpfelsäure. $2\text{Sb}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NH}_4)_4$, $\text{Sb}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4$, $20\text{H}_2\text{O}$; das entsprechende Na-Salz krystallisiert nicht. Arsenige Säure bildet mit Na-K-Tartraten ähnliche Verbindungen, die sich beim Umkrystallisieren zersetzen.

2) Salze der Schleimsäure. $2\text{SbO}(\text{NH}_4)\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$, $7\text{H}_2\text{O}$ geht beim Umkrystallisieren in SbO , $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$, $3\text{H}_2\text{O}$ über. $\text{SbONa}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8)3\text{H}_2\text{O}$ zerfällt ohne Zwischenprodukt. Die entsprechenden Verbindungen der arsenigen Säure sind nicht beständig.

3) Salze der Weinsäure. $\text{MoO}_3(\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$, $3\text{H}_2\text{O}$. Die entsprechenden NH_4 -Salze sind unbeständig. Alle sind in H_2O sehr leicht löslich. $\text{Mo}_2(\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$, $5\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3(\text{KC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3(\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden durch Alkohol als Syrup gefällt, der bald erstarrt. $\text{WO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ zerfällt durch Umsetzung.

Milchsäure, Phenylmilchsäure (Mandelsäure), Salicylsäure und Gallussäure bilden keine Verbindungen mit As_2O_3 und Sb_2O_3 . *Rosenheim.*

Das Gesetz der Kontraktion beim Lösen von Zucker in Wasser, von A. WOHL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 455—460.)

Aus einer ziemlich komplizierten theoretischen Ableitung, die hier nicht durchgeführt werden kann, kommt der Verf. zu der folgenden Formel für die Kontraktion einer Rohrzuckerlösung vom Gehalte x :

$$dv = 0.00303 \frac{x(1-x)}{1-\sigma x}.$$

0.36965 = $1 - \frac{1}{x}$, wo s das spez. Gewicht des flüssig gedachten Rohrzuckers

Nun ist andererseits $dv = 1 - \sigma x - v$, woraus sich berechnet:

das spez. Volumen einer Rohrzuckerlösung $v = (1 - \sigma x) - 0.00303 \frac{(1-x)}{1-\sigma x}$,

das spez. Gewicht einer Rohrzuckerlösung $s = \frac{1 - \sigma x}{(1 - \sigma x)^2 - 0.00303 x(1-x)}$.

Rosenheim.

Die optische Drehrichtung der Asparaginsäure in wässrigen Lösungen, von ELLEN P. COOK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 294—297.)

Bei 20° zeigt die aus l-Asparagin dargestellte Asparaginsäure eine Drehung von $[\alpha]_D = +4.36^\circ$, die mit steigender Temperatur abnimmt, bei 75° 0° wird und bei 90° $[\alpha]_D = -1.86^\circ$ ist. In sauren Lösungen dreht die Asparaginsäure stark nach rechts, in alkalischen nach links (PASTEUR). Diese Erscheinungen hängen wahrscheinlich mit der elektrolytischen Dissoziation zusammen, indem in alkoholischer Lösung das Säureion $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$ die Linksdrehung, das ursprüngliche Ion $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$ dagegen die Rechtsdrehung veranlaßt. Der Wechsel der Drehrichtung mit der Temperatur läßt sich jedoch aus dieser Annahme nicht erklären. *Rosenheim.*

Über das Linienspektrum des Siliciums, von J. M. EDER und E. VALENTA.
(*Chem. News* 77, 206.)

Über die Verteilung des Titanoxyds auf der Erdoberfläche, von F. P. DUNNIGTON. (*Chem. News* 76, 221.)

Über Cerium, von O. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* 125, 772.)

Es wurden Ceriumacetat und -sulfat bezüglich ihres Verhaltens gegen Wasserstoffsuperoxyd genau untersucht. Es zeigte sich, daß in Übereinstimmung mit den Angaben von Schützenberger das Ceroxyd kleine Mengen einer anderen Erde von geringerem Atomgewicht enthält. Diese Erde giebt durch Oxydation ein Dioxyd. Das Sulfat bildet bei Alkalisulfaten unlösliche Doppelsalze.

E. Thiele.

Über die Einheitlichkeit des „Cerium“ genannten Elementes, von WYROUBOFF und A. VERNEUIL. (*Compt. rend.* 125, 950.)

Verf. besprechen die Arbeit von BOUDOUARD (siehe vorstehendes Ref.) und erklären die anscheinend vorhandenen Widersprüche zu Gunsten ihrer Anschauungen (*Z. anorg. Chem.* 18, 236 Ref.).

E. Thiele.

Über das Cerium, von BOUDOUARD. (*Compt. rend.* 125, 1096.)

Antwort auf die vorstehend referierte Abhandlung. Der Verf. führt die Unterschiede seiner und WYROUBOFF's und VERNEUIL's Resultate auf die verschiedene Herkunft der verarbeiteten Materialien zurück.

E. Thiele.

Über das Atomgewicht des Ceriums, von WYROUBOFF und VERNEUIL. (*Compt. rend.* 125, 1180.)

Verf. erwidern nochmals auf die Einwendungen von BOUDOUARD. E. Thiele

Über Ceriumkarbid, von MOISSAN. (*Bull. soc. chim. Paris* [3] 17, 261.)

Ceriumkarbid von der Formel Ce_3C_2 bildet eine krystallinische Masse, gleich dem Calciumkarbid. Wasser zersetzt dasselbe unter Bildung von Gasen, bestehend aus Acetylen, Methan und flüssigen Kohlenstoffverbindungen, welche MOISSAN aus dem Zersetzungsrückstand mit Äther extrahieren konnte. Von den Halogenen wird es weit schwieriger angegriffen wie Lithiumkarbid, von Chlor erst gegen 230° .

E. Davidis.

Über die Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn, von R. ENGEL. (*Compt. rend.* 125, 709.)

Verf. hat das Produkt untersucht, welches bei Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn entsteht. Bisher wurde dasselbe allgemein als m-Zinnsäure betrachtet, während die normale Zinnsäure durch Einwirkung einer Base auf Zinnchlorür entstehen sollte. Verf. fand, daß beide Produkte häufig Mischungen der beiden Säuren sind.

E. Thiele.

Geschichtliches über Zinnsäuren, von R. ENGEL. (*Compt. rend.* 125, 651.)

Verf. giebt eine kurze Zusammenstellung der experimentellen Daten seiner Untersuchungen und gelangt schließlicb zu folgenden Ergebnissen:

Die reine m-Zinnsäure hat die Zusammensetzung $(SnO_2)_6H_2O$. Die aus dem Zinnchlorid isolierte Zinnsäure enthält 32.7% Wasser, entsprechend der Formel $SnO_2 \cdot 4H_2O$. An der Luft verändert sich dieser Körper unter Wasserverlust und teilweisem Übergang in m-Zinnsäure. Die Umwandlung der Zinnsäure in m-Zinnsäure in der Kälte ist eine begrenzte Reaktion. Bei der Umwandlung der Zinnsäure in m-Zinnsäure bildet sich wahrscheinlich als Zwischenprodukt eine Verbindung der beiden Säuren.

E. Thiele.

Über das Vorkommen und die Verarbeitung von Thorit, Monazit und Zirkon, von P. TAUCHOT. (Chem. News 77, 134, 145.)

Über das Parastanylchlorid, von R. ENGEL. (Compt. rend. 125, 464.)

Metastanylchlorid ist durch Schwefelsäure in seiner wässerigen Lösung nicht fällbar. Erhitzt man eine Lösung desselben in Salzsäure auf 100°, so wird sie durch Schwefelsäure fällbar. Das Zersetzungsprodukt des neuen Chlorids mit Wasser giebt nicht dasselbe Hydrat wie bei der Meta-Zinnsäure, sondern ein Hydrat mit 2 Molekülen Wasser weniger. Es entsteht also durch Kochen mit Wasser aus der Metazinnsäure eine neue Säure, welcher der Verf. den Namen Parazinnsäure giebt.

Die Verbindungen der beiden Säuren haben die folgenden Zusammensetzungen:

	Hydrat an der Luft getrocknet.	Hydrat im Vakuum getrocknet.	Chlorid.	Kalliumsalz.
Metazinnsäure:	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}_5\text{O}_4\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{K}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Parazinnsäure:	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}_5\text{O}_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

E. Thiele.

Die Reaktion zwischen Blei und den Oxyden des Schwefels, von HENRY

C. JENKINS und ERNEST A. SMITH. (Journ. Chem. Soc. 71, 666—675.)

Es wird nachgewiesen, daß die Gleichung $\text{PbS} + \text{PbSO}_4 = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$, welche die theoretische Grundlage der Bleigewinnung bildet, eine reversible Reaktion ausdrückt. Hieraus erklären sich verschiedene bei diesem Prozeß beobachtete Anomalien. Die von HANNAY vermutete Bildung eines flüchtigen Körpers PbS_2O_3 nach der Gleichung: $2\text{PbS} + \text{O}_2 = \text{Pb} + \text{PbS}_2\text{O}_3$ findet nicht statt.

Rosenheim.

Über ein Doppeljodid des Bleis mit Kalium, von F. C. HUXLEY-BROOKS.

(Chem. News 77, 191.)

Das Doppelsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von Bleinitrat mit einer gesättigten Lösung von Kaliumjodid, bis sich der entstandene Niederschlag wieder gelöst hat. Die Doppeljodide krystallisieren in feinen Nadeln von der Zusammensetzung $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$.

E. Thiele.

Halogendoppelsalze von Blei und Ammonium, von M. H. FONZES-DIACON.

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17, 346—356.)

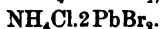
REMSEN hat bekanntlich ein Gesetz aufgestellt, nach welchem sich bestimmte Beziehungen ergeben bei der Doppelsalzbildung zwischen sauren und basischen Haloidsalzen. Dasselbe besagt: Wenn eine Halogenverbindung eines Metalles sich mit der Halogenverbindung eines „basischen Elementes“ verbindet, so ist die Anzahl der Moleküle des basischen Salzes niemals größer, als die des Halogenmetalles, und zwar im allgemeinen kleiner, als die Anzahl der in diesem enthaltenen Halogenatome. Hiervon machen die Doppelsalze mit Chlorammonium vielfach eine Ausnahme, obwohl auch einige sich nach dem REMSEN'schen Gesetze bilden. REMSEN schreibt dieses einer eigentümlichen Kraft des Stickstoffes zu. Diese Ausnahmestellung des Stickstoffelementes veranlaßte den Autor zu seinen Untersuchungen über die Konstitution von Halogenverbindungen des Bleis mit Halogenammoniumsalzen. Verf. konnte feststellen, daß die zahlreichen, von ihm dargestellten Doppelsalze dem REMSEN'schen Gesetze gehorchten.

Die Halogenverbindungen des Pb lösen sich direkt in Lösungen der Ammoniumhalogenverbindungen auf. Die aus den Fällungen beim Abkühlen sich ausscheidenden, schön krystallinischen Doppelsalze zeigen je nach den Bedingungen verschiedene Konstitution. Da diese Salze meist aus sehr konzentrierten Lösungen sich ausscheiden, so ist der Niederschlag gewöhnlich ein Gemenge mehrerer Salze, und aus diesem Grunde sind den Verbindungen manchmal die kompliziertesten Formeln zugeschrieben worden. Die Doppelsalze, welche sich auf Zusatz von Wasser zersetzen, wurden mit einer schwachen Lösung der entsprechenden Halogenammoniumverbindung ausgewaschen; die abgesaugten und getrockneten Salze erwiesen sich unter dem Mikroskop als einheitliche Krystalle.

I. Ammoniumchlorid und Bleihalogensalze. ANDRÉ hat eine ganze Reihe Doppelsalze von NH_4Cl mit PbCl_2 beschrieben (*Compt. rend.* 96, 435).

Verf. konnte unter ähnlichen Bedingungen nur zwei charakterisierte Doppelsalzverbindungen von PbCl_2 mit NH_4Cl isolieren. Die eine Verbindung von der Zusammensetzung NH_4Cl , 2PbCl_2 oder $\text{Pb}_2\text{Cl}_5\text{NH}_4$ wird von Wasser dissoziiert, desgleichen die zweite, $2\text{NH}_4\text{Cl}$, PbCl_2 oder $\text{PbCl}_4(\text{NH}_4)_2$. — Mit NH_4Br und PbCl_2 erhielt Verf. nur die Verbindung $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{PbCl}_2$. — NH_4Cl und PbJ_2 geben zwei Verbindungen, von welchen die eine kein NH_3 enthält. Dieselbe, ein wasserhaltiges Chlorojodid des Bleis, 3PbJCl , H_2O , krystallisiert in langen klinorhombischen Nadeln. Die Mutterlauge liefert mattgelbe Nadeln von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PbJ}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$. — PbF_2 lieferte nur Bleichlorofluorid PbFCl , welches BERZELIUS bereits als amorphes Pulver gewonnen hatte.

II. Ammoniumbromid und Bleihalogensalze. Dargestellt wurden folgende Salze:



III. Ammoniumjodid und Bleihalogensalze. Mit PbJ_2 und NH_4J wurde nur ein Doppelsalz, 3PbJ_2 , $4\text{NH}_4\text{J}$, $6\text{H}_2\text{O}$, auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen, erhalten. Die Zersetzung dieses Salzes durch Wasser ist eine wirkliche Dissoziation nach dem Gesetz von DITTE; durch Lösungen anderer Alkalihalogensalze wird dieses Doppelsalz nicht zersetzt, dagegen direkt durch Lösungen von sauerstoffhaltigen Salzen. Beim Lösen des Doppeljodids 3PbJ_2 , $4\text{NH}_4\text{J}$, $6\text{H}_2\text{O}$ in einer wässrigen NH_4Br -Lösung findet nach dem Abkühlen Ausscheidung des Salzes PbJ_2 , $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ statt. Mit NH_4Cl -Lösung entsteht die Verbindung PbJ_2 , NH_4Cl , $2\text{H}_2\text{O}$. Diese neuen Doppelsalze regenerieren beim Lösen in Ammoniumjodid wieder die Verbindungen: 3PbJ_2 , $4\text{NH}_4\text{J} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

IV. Ammoniumfluorid und Bleihalogensalze. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Fluorammoniums konnte keine Doppelverbindung dargestellt werden.

Aus seiner Arbeit zieht Verf. folgende Schlussfolgerungen:

Alle im Laufe der Arbeit dargestellten Doppelhalogensalze gehorchen dem REMSEN'schen Gesetze. Da die gegenseitige Stellung der Halogene in diesen Doppelsalzen nicht festgestellt werden kann, so gruppiert man am besten die Halogene zusammen; diese werden dann dieselbe vereinigende Rolle spielen wie z. B. der O im PbO_2K_2 . Dadurch werden diese Halogensalze den Oxy-salzen genähert. Von den diesen Oxy-salzen entsprechenden Oxy-säuren würde der einfachste Typus der folgende sein: MX_2A . Diesem entsprechen die Salze

$\text{Pb}(\text{ClJ}_2)\text{NH}_4$, $2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pb}(\text{BrJ}_2)\text{NH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die typische Säure $\text{PbJ}_2\text{H}_5\text{H}_2\text{O}$ wurde von DITTE isoliert. — Dem zweiten Typus MX_4A_2 entsprechen die Verbindungen $\text{Pb}(\text{Br}_2\text{Cl}_2)(\text{NH}_4)_2$, $\text{PbCl}_4(\text{NH}_4)_2$ und $\text{PbBr}_4(\text{NH}_4)_2$. — Die wichtigste Gruppe leitet sich von dem Typus $\text{M}_2\text{X}_2\text{A}$ ab und umfaßt die Verbindungen: $\text{Pb}_2(\text{Br}_2\text{Cl})\text{NH}_4$, $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{NH}_4$, $\text{Pb}_2\text{Br}_2\text{NH}_4$, $\text{Pb}_2(\text{BrJ}_2)\text{NH}_4$ und $\text{Pb}_2(\text{Cl}_2\text{Br})\text{NH}_4$. — Eine der Formel $\text{Pb}_2\text{X}_2\text{H}$ entsprechende Bleisäure ist bis jetzt noch nicht isoliert, wohl aber von DITTE eine analoge Hg-Verbindung $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{H}$. — Die letzte Gruppe umfaßt ein komplexes Salz $\text{Pb}_2\text{J}_{10}(\text{NH}_4)_4$, $6\text{H}_2\text{O}$, welches mit der von DITTE dargestellten Säure $\text{Hg}_2\text{Cl}_{10}\text{H}_4$ vergleichbar ist. *E. Davidis.*

V. Gruppe.

Über die Atomgewichte des Stickstoffes, des Chlors und des Silbers, von A. LEDUC. (*Compt. rend.* 125, 299.)

Verf. hat die Dichten von Stickstoff und Kohlenoxyd auf das Genaueste bestimmt und gelangte unter Zugrundelegung von $\text{O}=16$ und $\text{C}=12.004$ zu den folgenden Zahlen:

$\text{N}=14.005$	$\text{Ag}=107.916$
$\text{H}=1.0076$	$\text{S}=32.056.$
$\text{Cl}=35.470$	

E. Thiele.

Über die Atomrefraktionen des Stickstoffs, von J. TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 43—47.)

Der Verf. berechnet aus dem BAUHL'schen Zahlenmateriel mit Hilfe seiner aus dem Volumen bestimmten Atomrefraktionen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff die Atomrefraktionen für Stickstoff.

Abweichend von BAUHL's Ergebnissen findet er so den Wert derselben für dreiwertigen Stickstoff bei den verschiedenen Aminen, sowie bei Nitrilen merklich konstant = 2.63 für die Wasserstofflinie C, während sich für Nitro-, Nitroso-, Azo- und Amoniumverbindungen, sowie für Oxime und Isocyanate ein wesentlich höherer Wert = 3.75 (für dieselbe Wasserstofflinie) ergibt. Für die Oxime speziell bemerkt der Verf., daß sie sich sowohl ihrem optischen Verhalten, sowie ihrem molekularen Lösungsvolumen nach den Nitro- und Nitrosoverbindungen an die Seite stellen, nicht aber dem Hydroxylamin. Er nimmt daher für diese Körperklasse keinen Hydroxylsauerstoff, sondern etwa die Atomverkettung $\text{R}_1\text{R}_2\text{C} - \text{NH}$ an. *Rosenheim.*

Die Oxydation des Stickstoffes durch elektrische Funken und Lichtbogen, von F. v. LEPEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1027—1030.)

Bei der Oxydation von Stickstoff durch elektrische Entladungen in feuchter Luft, die bekanntlich außer Stickoxyden auch Salpetersäure liefert, sind die Versuchsbedingungen von großem Einfluß. Der Verf., der die Ausbeute an HNO_3 möglichst zu steigern suchte, hat in der vorliegenden Arbeit den Einfluß studiert, den die Form des Oxydationsgefäßes, die Elektroden, Funkenlänge, Stromstärke, Flüssigkeit u. s. w. auf die Bildung der Salpetersäure ausüben. Allgemeine Gesichtspunkte ließen sich nicht gewinnen. *Rosenheim.*

Beobachtungen über die Oxydation von Stickstoff, von LORD RAYLEIGH.
(*Journ. chem. Soc.* 71, 181—186.)

DAVY's Angabe, daß der in Wasser gelöste Stickstoff durch den elektrischen Strom zu HNO_3 oxydiert wurde, kann der Verf. bei sehr sorgfältigen Versuchen nicht bestätigen.

Bei der Oxydation des gasförmigen Stickstoffes durch den elektrischen Bogen hängt die Geschwindigkeit derselben nur wenig vom Druck, auffallenderweise jedoch stark von der Größe des verwendeten Gefäßes ab. Der Verf. beschreibt den von ihm bei der Argondarstellung zur Oxydation des Stickstoffes angewendeten Apparat. Rosenheim.

Über Nitrogurete, von H. PAULI. (*Zeitschr. Elektr.* 4, 437.)

GROVE hat vor einer Reihe von Jahren Metallstickstoffverbindungen beschrieben, die er auf elektrolytischem Wege erhalten hatte und denen er den obigen Namen gab. Er erhielt dieselben, indem er als positiven Pol in wässeriger Ammoniaksalzlösung ein vom Anion des Elektrolyts zu lösendes, leicht zu reduzierendes Metall verwandte. Er erhielt so z. B. mit Zink ein graues schwammiges Produkt, welches die Verbindung aus Stickstoff und Metall darstellen sollte. Verf. hat die Versuche wiederholt, konnte aber in den so erhaltenen Niederschlägen keinen Stickstoffgehalt nachweisen. Die Existenz derartiger Stickstoffmetallverbindungen muß also verneint werden. E. Thiele.

Über das spezifische Gewicht des flüssigen Ammoniaks, von A. LANGE.
(*Zeitschr. ges. Kälte-Indust.* 5, 39.)

Verf. hat das spezifische Gewicht des flüssigen Ammoniaks mit absolut luftfreiem Material neu bestimmt. Die Wägungen wurden in einer Bombe von 3.2286 kg Gewicht und 1.1714 Liter unter gleichzeitiger Beobachtung des bei den betreffenden Temperaturen herrschenden Überdruckes ausgeführt. Die bisherigen Angaben über das spezifische Gewicht des flüssigen Ammoniaks sind ziemlich schwankend. FARADAY giebt für 15° 0.731 an; ANDRÉEF bei 0° 0.6362, JAKY bei 0° 0.6234. Die Neubestimmungen ergaben:

Temp.	spez. Gew.
— 50°	0.6954
— 25°	0.6654
0°	0.6448
+ 25°	0.5993
+ 50°	0.5495
+ 75°	0.5111
+ 100°	0.4522. E. Thiele.

Über die Methoden der Untersuchung des technischen flüssigen Ammoniaks, von A. LANGE und W. HEFFTER. (*Chem. Ind.* 21, 1.)

Ammoniumhyperoxyd, von P. MELIKOFF und L. PISSATJEWSEY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 3144—3146.)

Bei Einwirkung einer ätherischen, konzentrierten Wasserstoffsuperoxydlösung von 20° auf eine ätherische Ammoniaklösung der gleichen Temperatur schied sich eine schwere, wenig bewegliche Flüssigkeit aus und zwar um so reichlicher, je tiefer die Temperatur lag. Arbeitet man bei der Temperatur der festen Kohlensäure, so erhält man einen dichten Krystallbrei, der die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ aufweist. Die Verbindung hat große

Neigung, in Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zu dissoziieren. Sie zeigt stark alkalische Reaktion und entwickelt mit Alkalien Ammoniak. In Wasser und Alkohol ist sie leicht, in Äther nicht löslich.

Rosenheim.

Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd, Wasser, von J. W. BRÜHL. (Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 162—172.)

Die Molekularrefractionen des Hydrazins, Hydroxylamins und der Alkylsubstitutionsprodukte dieser Körper setzen sich direkt additiv aus den Atomrefractionen der Elemente zusammen, während das Wasserstoffsuperoxyd eine weit höhere Molekularrefraktion zeigt als der gewöhnlich angenommenen Formel $\text{HO}-\text{OH}$ entspricht. Die zuerst genannten Körper entsprechen daher auch in ihren optischen Eigenschaften den einfachen Konstitutionsformeln $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}$, resp. H_2NOH ; für das Wasserstoffsuperoxyd hingegen wird die Annahme des vierwertigen Sauerstoffes, wie sie schon früher zur Erklärung der eminenten Dissoziationskraft des Wassers herangezogen wurde, notwendig. Demnach ist die Konstitution des Wasserstoffsuperoxyds $\text{HO}=\text{OH}$. — Molekularer Sauerstoff zeigt ein noch höheres Refraktionsvermögen, als sich selbst aus H_2O_2 berechnet, während dieselbe Konstante für molekularen Stickstoff noch etwas kleiner ist, als sich aus seinen Verbindungen ergibt. Der Verf. nimmt daher eine verschiedene Konstitution der O- und der N-Molekül an, ohne jedoch eine spezielle Vorstellung über die Natur derselben zu äußern.

Rosenheim.

Darstellung von Hydroxylaminsulfat im großen Maßstabe, von EDWARD DIVERS und TAMENKASA HAGA. (Journ. Chem. Soc. 69, 1665—1666.)

Modifikation von RASCHIG's Methode. Eine konzentrierte Lösung von 2 Mol. käuflichem Natriumnitrit und 1 Mol. Natriumkarbonat wird bei $2-3^\circ \text{C}$. bis zur sauren Reaktion mit SO_2 behandelt, dann mit wenig H_2SO_4 versetzt, wodurch sich die Hydroxylamindisulfosäure in Hydroxylaminsulfosäure und NaHSO_4 spaltet. Erstere wird zwei Tage bei $90-95^\circ$ hingestellt, wodurch vollständige Spaltung in Hydroxylamin und NaHSO_4 eintritt. Erniedrigung der Temperatur verlangsamt die Hydrolyse bedeutend. Nach dem Auskrystallisieren des Natriumsulfats erhält man das Hydroxylaminsulfat in einer Ausbeute von 118.8% des angewandten Nitrits. Ammoniumsalze werden nur sehr wenig gebildet. — Kaliumnitrit ist nicht anwendbar.

Rosenheim.

Über Chlorstickstoff, von W. HENTSCHEL. (Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 1434—1437.)

Um ohne Gefahr mit dem Chlorstickstoff arbeiten zu können, verwendet der Verf. Lösungen dieses Körper in Benzol, CS_2 , Chloroform, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Er erhält dieselben, indem er den Chlorstickstoff aus Chloratron und Salmiak darstellt und die gewonnene wässrige Lösung mit dem betreffenden Lösungsmittel ausschüttelt. Bei einigermaßen vorsichtigem Arbeiten sind diese Lösungen ganz ungefährlich. Sie zersetzen sich im Sonnenlichte schnell, indem z. T. Stickstoff, z. T. Ammoniak gebildet wird. Das Chlor wirkt auf die Lösungsmittel meistens chlorierend ein. Im zerstreuten Tageslichte sind die Lösungen einigermaßen haltbar. Vor allen Dingen gewähren sie den Vorteil, daß sie das Studium der Reaktionen zwischen Chlorstickstoff und organischen Körpern ermöglichen.

Rosenheim.

Über die Zusammensetzung des Chlorstickstoffes, von W. HENTSCHEL. (Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 1792—1795.)

Bei der Darstellung von Chlorstickstoff nach dem vom Verf. früher angegebenen Verfahren durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf Salmiak erhält man nur dann einen einheitlichen Körper von der normalen Zusammensetzung NCl_3 , wenn man auf 3 Mol. freies Chlor 2 oder mehr Mol. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ anwendet. Bei Verwendung von mehr Chlor entstehen Körper von wechselnder Zusammensetzung die bis 5 Atome Chlor enthalten und als Lösungen von Cl in NCl_3 aufzufassen sind. — Die Stickstoffbestimmungen wurden volumetrisch durch Belichten abgewogener Mengen der benzolischen NCl_3 -Lösung ausgeführt. Chlor wurde durch Glühen mit Kalk oder titrimetrisch durch Schütteln mit Ammoniak und Zurücktitrieren des nichtverbrauchten NH_3 bestimmt. Die letztere Methode zeigte auffallenderweise stets nur $\frac{7}{8}$ der thatsächlich vorhandenen Chlormenge an. Für die Bildung des Chlorstickstoffes nach der obigen Reaktion soll folgende Gleichung gelten:



Rosenheim.

Zweckmäßige Gewinnung von Chlorstickstoff, von W. HENTSCHEL. (Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 2642).

Chlorstickstoff entsteht ähnlich dem früher (Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 1484) angegebenen Verfahren auch durch Einwirkung einer mit Salzsäure versetzten Chlorkalklösung auf Salmiak. Ohne den Zusatz von Salzsäure findet die Bildung dieses Körpers nicht statt. Das angegebene Verfahren ist jedoch an enge Konzentrationsgrenzen gebunden.

Rosenheim.

Die Konstitution des sogenannten Jodstickstoffes, von FREDERICK D. CHATTAWAY. (Journ. chem. Soc. 69, 1572—1583.)

Zur Darstellung des Jodstickstoffes wurde eine Lösung von Jod in Jodkalium zu Ammoniak hinzugefügt. Der entstehende schwarze Körper — der übrigens auch in stets gleicher Zusammensetzung nach allen anderen Methoden entsteht — wird, nachdem alles freie Ammoniak aus ihm entfernt ist, durch Wasser zersetzt, so daß beim fortgesetzten Auswaschen schliesslich fast reines Jod auf dem Filter bleibt. Hierdurch erklärt es sich, daß bei früheren Arbeiten vielfach Körper mit verschiedenem Jodgehalt gefunden wurden. Gegen die übliche Annahme, daß der Jodstickstoff ein Substitutionsprodukt des Ammoniaks ist, sprechen folgende Thatsachen: 1. Es wird als Nebenprodukt nicht nur Ammonjodid, sondern auch Ammonhypoiodid gebildet. 2. Die Mengenverhältnisse der entstehenden Körper hängen sehr von den Versuchsbedingungen (Verdünnung u. s. w.) ab. 3. In sehr verdünnter Lösung bildet sich der schwarze Körper überhaupt nicht, sondern die Reaktion verläuft nach der Gleichung $2\text{NH}_4\text{OH} = \text{J}_2 + \text{NH}_4\text{J} + \text{NH}_4\text{JO} + \text{H}_2\text{O}$. 4. Ginge, wie gewöhnlich angenommen wird, die Reaktion nach der Gleichung $(X+1)\text{NH}_3 + 2 \times \text{J} = \text{NH}(3-x)\text{J}_x + x\text{NH}_4\text{J}$ vor sich, so könnte höchstens die Hälfte des Jods in den „Jodstickstoff“ übergehen, während thatsächlich unter günstigen Bedingungen sich mehr als die Hälfte im Niederschlage findet. 5. Bei Zersetzung durch Alkalien ist nie NH_4OH , $\text{NH}(\text{OH})_2$ oder $\text{N}(\text{OH})_3$, resp. HNO_2 und HNO_3 beobachtet worden, was beim Chlorstickstoff der Fall ist. 6. Jod bildet überhaupt nur schwierig Substitutionsprodukte. Der Verf. giebt dem Körper die Formel $\text{NH}_3\text{-J}$, und faßt ihn als

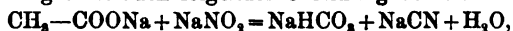
Jodammoniumjodid $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{J} \end{array} \right)$ auf. Die verschiedenartigsten Zersetzungsreak-

tionen, die untersucht werden, lassen sich durch diese Formel erklären.

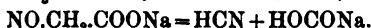
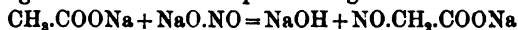
Die Analyse des Körpers wurde durch Zersetzung mit Thiosulfat bewirkt, wodurch er glatt in NH_3 und J zerfällt. Ersteres wurde mit Säure titriert, letzteres aus dem überschüssigem Thiosulfat ermittelt. *Rosenheim.*

Über eine Umwandlung von Nitriten in Cyanide, von WILHELM KERP.
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 610—612.)

Beim Erhitzen eines gleichmolekularen Gemenges von trockenem Natriumacetat und Natriumnitrit entweicht zunächst Wasser und Blausäure, dann tritt heftige Explosion ein. Setzt man vor dem Schmelzen das gleiche Gewicht Soda zu, so glimmt das Gemisch ohne Explosion lebhaft auf und die Schmelze enthält ziemlich viel Cyannatrium. Kaliumnitrit verhält sich ähnlich. Die Reaktion geht im ganzen nach folgender Gleichung vor sich:



doch werden folgende zwei Reaktionsphasen angenommen:

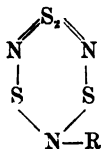


Ein Teil der Blausäure entweicht; ein Teil vereinigt sich mit dem freien Alkali. *Rosenheim.*

Über Fortschritte in der Fabrikation von Salpetersäure, von V. HÖBLING.
(*Oesterr. Chemiker-Zeitung* 1, 141.)

Untersuchungen über den Schwefelstickstoff, von W. MUTHMANN und E. SEITTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 627—631.)

Durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von N_4S_4 in Chloroform erhält man das dem bereits früher beschriebenen Bromid entsprechende Chlorid $\text{N}_4\text{S}_4\text{Cl}_4$ in gelben, leicht zersetzlichen Nadeln. Beim Behandeln von N_4S_4 mit S_2Cl_2 resultiert das bereits von DEMARÇAY beschriebene Thiotriithiazylchlorid $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$ in nicht ganz reinem Zustande; völlig rein erhält man es aus N_4S_4 und Acetylchlorid. Beim Behandeln mit trockenem NH_3 explodiert dieser Körper. In Chloroform suspendiert, wird er durch NH_3 wieder z. T. in N_4S_4 zurückverwandelt. Beim Auflösen von $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$ in konz. HNO_3 erhält man das entsprechende Nitrat in großen, gelben, explosiblen Prismen. Das Bromid $\text{N}_3\text{S}_4\text{Br}$ entsteht aus dem Chlorid direkt durch Brom; das Jodid, ein ziegelrotes Pulver, aus dem Chlorid und KJ. Ebenso erhält man das Rhodanid $\text{N}_3\text{S}_4(\text{CNS})$ aus dem Chlorid und Rhodankalium. Den Thiotriithiazylverbindungen kommt vermutlich die Formel



zu, wo R ein einwertiges saures Radikal bedeutet. *Rosenheim.*

Der amorphe Phosphor, von A. BAUER. (*Oesterr. Chemiker-Zeitung* 1, 3.)

Verfasser bespricht die Entdeckung des amorphen Phosphors durch SCHROTTER im Jahre 1845 und die sich daran knüpfende Erfindung der Phosphorstreichhölzer. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung des Wassers auf Trichlorphosphor; Phosphoroxychlorür, von A. BESSON. (*Compt. rend.* 125, 771.)

Durch Einwirkung von wenig Wasser auf Trichlorphosphor entsteht ein Phosphoroxylchlorür nach der Gleichung $\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{POCl}$. Dieses Oxylchlorür ist im überschüssigen Phosphortrichlorid löslich und kann als fester Körper nach Verdampfen desselben auf dem Wasserbade erhalten werden.

E. Thiele.

Über das Anhydrid der phosphorigen Säure, von A. BESSON. (*Compt. rend.* 125, 1032).

Wenn man eine konz. Lösung von phosphoriger Säure, die mit viel Phosphortrichlorid überschüttet ist, auf dem Wasserbade im Rückflusskühler erhitzt, setzt sich ein hellgelber bis rötlich gelber Körper ab. Derselbe besteht zum größten Teil aus dem Anhydrid der phosphorigen Säure und ergab nach der Analyse die ungefähre Zusammensetzung P_2O . In geringeren Mengen sind ihm auch Phosphor und fester Wasserstoff beigemischt.

E. Thiele.

Über die Konstitution der phosphorigen Säure, von A. MICHAELIS und Th. BECKER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1003—1009.)

CL. ZIMMERMANN hatte die symmetrische Konstitution der phosphorigen Säure aus dem von ihm dargestellten Phosphorigsäureäthylester, der beim Verseifen glatt in phosphorige Säure und Alkohol zerfällt, abzuleiten versucht. Da dieser Ester jedoch aus PCl_3 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ gewonnen war, so war es nicht angängig, von seiner Konstitution auf die der phosphorigen Säure zu schließen. Direkt aus PO_2H_2 dargestellte Ester waren aber bisher nicht bekannt. Die Verf. haben nun aus phosphorigsaurem Blei, PbHPO_3 , und Jodäthyl zunächst den sauren Ester $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{H}$ dargestellt, diesen durch metallisches Natrium in sein Na-Salz übergeführt und durch Einwirkung von Jodäthyl auf das letztere den neutralen Ester gewonnen. Von ZIMMERMANN's Ester ist dieser durchaus verschieden, indem er, abgesehen von den physikalischen Konstanten, nicht Quecksilberchloridlösung reduziert. Hingegen erweist er sich als identisch mit dem aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{POCl}_2$ dargestellten Äthylester der Äthylphosphinsäure. Hiermit ist der Beweis für die unsymmetrische Konstitution der phosphorigen Säure erbracht.

Rosenheim.

Über die Einwirkung der arsenigen Säure auf Metalloxyde, Oxychloride und Amidochloride, von C. REICHARD. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1913—1916.)

Tabellarische Zusammenstellung der qualitativen Reaktion bei Einwirkung von arseniger Säure in Ätznatron, Ammoniak bezw. Wasser gelöst auf einige Metalloxyde, Oxychloride und die beiden Quecksilberammine HgClNH_2 und $\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{Cl}$.

Rosenheim.

Über die Anwendung einer mikrobiologischen Reaktion zum Nachweis des Arsens in Teerfarbstoffen, von G. MORBURGO und A. BRUNNER. (*Oesterr. Chemiker-Zeit.* 1, 167.)

Der Nachweis der kleinsten Mengen von Arsen gelingt sehr exakt nach einem Verfahren von GOSIO auf folgendem Wege: Man bringt das zu untersuchende Material in den Einschnitt einer rohen Kartoffel, kocht und sterilisiert dieselbe in einer Roux'schen Röhre, wodurch die etwa vorhandene Arsenverbindung der Kartoffel einverleibt wird. Man impft dann mit *Penicillium brevicaula* und hält auf einer Temperatur von 30°C . Die nach einem Tage

standene Kultur verbreitet, falls Arsen vorhanden war, einen starken Knob-
 nachgeruch, und kann man die Anwesenheit von Arsen auch noch auf
 emischem Wege mittels des Arsenspiegels nachweisen. *E. Thiele.*

Über die Molekulargröße der Arsenamphidverbindungen, von E. SZCZARVASY
 und C. MESSINGER. (*Ber. deutsch chem. Ges.* 30, 1343—1347.)

Zahlreiche Untersuchungen der Dampfdichten der Verbindungen des
 Arsens mit den Elementen der Sauerstoffgruppe ließen gewisse Gesetzmäßigkeiten
 kennen, die sich etwa folgendermaßen zusammenfassen lassen.

1. Die Arsenamphidverbindungen sind bei hoher Temperatur um so be-
 ständig, je kleiner die Zahl der mit dem Arsen verbundenen Atome ist.

2. In der Reihe As_4O_6 , As_4S_4 , As_4Se_2 ist die Sauerstoffverbindung bei
 eitem die beständigste.

3. In den bei hoher Temperatur beständigen Verbindungen sind fünf-
 wertiges Arsen, sowie unter einander gefundene Sauerstoff-, Schwefel- und
 lenatome unwahrscheinlich. *Rosenheim.*

Über Arsenmonoselenid und die Dampfdichte des Selenis, von EMERICH
 SZCZARVASY. (*Ber. deutsch chem. Ges.* 30, 1244—1248.)

Durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Selen im Verhältnis $2\text{As}:1\text{Se}$
 hält man eine schwarze Schmelze, aus der man durch Sublimation unter
 ruck schwarze glänzende Krystalle von As_2Se erhalten kann. Die Dampf-
 dichte dieses Körpers ist normal bei $950-1050^\circ$; unterhalb dieser Temperatur
 und kompliziertere Moleküle vorhanden, oberhalb derselben dissoziierte. Die
 i dieser Untersuchung notwendige Revision der Dampfdichtebestimmung des
 selens ergab, daß bereits bei 900° die Moleküle dieses Körpers aus zwei
 tomen bestehen; bis 1800° bleibt die Dampfdichte ungeändert. Die Existenz
 es oben beschriebenen As_2Se wurde nahe gelegt durch die anormale Dampf-
 dichte des Arsenpentaselenids bei 1000° , welche sich nur durch einen voll-
 ändigen Zerfall in die Elemente oder durch Zerfall in As_2Se erklären läßt.
 etztere Erklärung erweist sich durch die vorliegende Untersuchung als die
 chtigere. *Rosenheim.*

Über Seleno-Arsenate, von CARL MESSINGER. (*Ber. deutsch chem. Ges.* 30,
 797—805.)

Durch die Einwirkung von Arsentriselenidisulfid $\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2$ und Arsenidiselen-
 isulfid $\text{As}_2\text{Se}_2\text{S}_3$ auf Natriumhydroxyd und Natriumsulfhydrat, sowie durch
 ne Reihe ähnlicher Reaktionen wurde eine große Anzahl wohlcharakterisierter
 erbindungen dargestellt, die sich als Arsenate erweisen, deren Sauerstoffgehalt
 artiiell oder ganz durch Schwefel und Selen substituiert ist. Es wurden so
 ewonnen:

1. $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{SSe} + 10\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2 + \text{NaOH}$.
2. $\text{Na}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{SeO}_4 + 20\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_3 + \text{NaOH}$.
3. $\text{Na}_3\text{As}_3\text{S}_3\text{Se}_2\text{O}_8 + 20\text{H}_2\text{O}$ „ „ „
4. $\text{Na}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se} + 16\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{As}_2\text{Se}_2\text{S}_3 + \text{NaSH}$
5. $\text{Na}_3\text{AsS}_3\text{Se} + 8\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2 + \text{NaSO}$
6. $\text{Na}_3\text{AsS}_3\text{Se}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{Na}_3\text{AsSSe}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{Na}_3\text{As}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{O}_8 + 36\text{H}_2\text{O}$
9. $\text{Na}_3\text{As}_2\text{S}_2\text{SeO}_5 + 24\text{H}_2\text{O}$
10. $\text{Na}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$

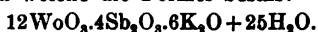
durch kompliziertere
 Reaktionen.

Für die Bildung des einen oder anderen Körpers ist Löslichkeit der Produkte und Temperatur von Bedeutung. Merkwürdige Regelmäßigkeiten finden statt in Bezug auf Krystallwassergehalt Farbe und Löslichkeit. Für letztere ergibt sich die Regel: Ein Arsenat ist um so löslicher, je größer das Molekulargewicht des in dem Salze enthaltenen Säurerestes ist. Über die zahlreichen experimentellen Einzelheiten vgl. das Original. *Rosenheim.*

Über Antimonwolframverbindungen, von L. A. HALLOPEAU. (*Bull. Soc. Chim.*

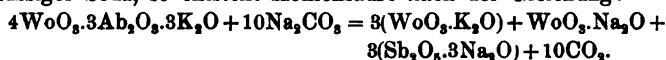
Paris [9] 17, 170—75.)

Bei mehrstündigem Kochen von Antimonooxyhydrat, welches man durch Fällen von Kaliumdimetaantimoniat mit Salzsäure erhält, mit Kaliumparawolframat bildet sich ein Körper von der Zusammensetzung $4\text{WoO}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{WoO}_3 \cdot 3\text{KSbO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, verschieden von der Verbindung, welche GRASS seiner Zeit darstellte und welche die Formel besaß:



Für die Bildung der Verbindung ist es notwendig, daß die Ausgangsmaterialien neutral sind.

Kaliumantimonwolframat krystallisiert in prismatischen Krystallen, welche auf den polarisierten Lichtstrahl stark einwirken. Schmilzt man dieselben mit überschüssiger Soda, so entsteht Kohlensäure nach der Gleichung:



Nimmt man die Schmelze mit sodahaltigem Wasser auf, so bleiben prismatische Krystalle von saurem Natriumantimoniat ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$) zurück. Kaliumantimonwolframat wird durch Mineralsäuren unter Bildung von gelber Wolframsäure zersetzt. Schwefelwasserstoff fällt Antimon und Wolfram; Metallsalze geben unlösliche Niederschläge.

Antimonwolframsäure wird aus dem Silbersalz mit Salzsäure ohne Überschufs mit nachfolgender Konzentration der Lösung erhalten. Sie bildet eine gläserne Masse von der Zusammensetzung:



Über Phosphor-Antimon und Phosphor-Zinn, von M. RAGG. (*Oesterr.*

Chemiker-Zeit. 1, 94.)

Verf. konnte die Angaben von RAMSAY und IVOR, daß bei Einwirkung von Phosphor auf Antimontribromid in Schwefelkohlenstofflösung Phosphorantimon entsteht, nicht bestätigen; Phosphorzinn wurde in reiner Form in der Weise dargestellt, daß man käufliches Phosphorzinn solange mit Quecksilber extrahierte, bis noch Zinn in Lösung ging. Das überflüssige Quecksilber wurde dann abdestilliert und es hinterblieben bleigraue graphitähnliche Blätter, welche die Zusammenstellung Sn_2P zeigten. *E. Thiele.*

Über einige Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums, von J. LOCKE und G. H. EDWARDS. (*Amer. chem. Journ.* 20, 594.)

Durch Einleiten von Wasserstoff in Vanadinsäurelösung entsteht eine grüne Lösung, die bisher noch wenig untersucht worden ist. Sie enthält nach den Untersuchungen von ROSCOE Salze des dreiwertigen Vanadiums. Die Verfasser haben Vanadinhydroxyd durch Reduktion von Vanadyldichlorid mit Natriumamalgam im Wasserstoffstrom und Fällung des Hydroxyds durch Ammoniak dargestellt. Aus diesem wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luft die Salze des dreiwertigen Vanadiums hergestellt. Das Vanadintrichlorid

$\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert in rhombischen Krystallen und ist ein sehr hygroskopischer Körper. Beim Vermischen von Vanadintrichlorid mit Kaliumchlorid in konz. Salzsäure entstanden grüne Krystalle, welche wahrscheinlich die Zusammensetzung KVCl_4 besitzen. Vanadintribromid $\text{VBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert leicht und ist ebenfalls ein leicht zersetzbarer Körper. Ein Kaliumvanadiumcyanid K_3VCN_6 wurde dargestellt, indem man Vanadiumtrichlorid mit einer konzentrierten Lösung von Cyankalium zusammenbrachte. Die Lösung nimmt eine weinrote Farbe an, aus welcher sich auf Zusatz von Alkohol das Kaliumvanadincyanid absetzte. In reiner wässriger Lösung ist das Salz sehr unbeständig. Die Lösung des Kaliumvanadiumcyanids giebt mit neutralen Lösungen von Metallsalzen gefärbte Niederschläge, die gleichfalls Doppelsalze sind. Die freie Vanadincyanwasserstoffsäure existiert nicht, ihr Ammonium- und Natriumsalz bilden sehr unbeständige Lösungen und waren in fester Form nicht zu erhalten. In ähnlicher Weise wie das Cyanid wurde auch das Kaliumvanadinrhodanid $\text{K}_3\text{VCNS}_4\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Die Lösung des reinen Salzes besitzt eine grüne Farbe und hält sich nur bei Gegenwart von überschüssigem Rhodankalium.

E. Thiele.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Vanadate, von J. LOCKE.
(*Amer. chem. Journ.* 20, 373.)

Die Sulfovanadate sind zuerst von KRÜSS und OHNMAIS durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Vanadate in alkalischer Lösung in reiner Form dargestellt worden. Verfasser hat die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Vanadate, die auf $500-700^\circ$ in einem Porzellanschiffchen erhitzt wurden, näher untersucht. Es entstand dabei das Sulfovanadat $\text{Na}_2\text{VOS}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, welches in allen Eigenschaften mit dem von KRÜSS beschriebenen übereinstimmte. Der analoge Versuch mit Natriumpyrovanadat ergab die Verbindung $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7\text{S}_8$, welches Sulfovanadat bisher noch nicht beschrieben worden ist. Es schmilzt leicht zu einer dunklen, braunen Flüssigkeit und erstarrt beim Abkühlen in einer dem Permanganat ähnlichen krystallinischen Masse. An der Luft entzündet sich der erhitzte Körper von selbst. Das Salz ist außerordentlich hygroskopisch und zersetzt sich in wässriger Lösung sehr schnell. Versuche, in gleicher Weise die Sulfovanadate der Schwermetalle herzustellen, gaben keine vollkommen befriedigende Resultate. Von Blei konnte ein Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{S}_8$ erhalten werden. E. Thiele.

Gruppe VI.

Beitrag zum Studium des Sauerstoffes bei niedrigen Drucken, von R. THREEFALL und F. MARTIN. (*Chem. News* 76, 283.)

Nach Beobachtungen von BOHR behält Sauerstoff bei einem Druck unterhalb 0.7 mm kein konstantes Volumen. Verf. hat untersucht, ob diese Erscheinung auf Bildung von Ozon zurückzuführen sei; es ergab sich jedoch, daß durch einfache Anwendung sehr geringen Druckes aus Sauerstoff kein Ozon gebildet wird.

E. Thiele.

Die technische Gewinnung von Sauerstoff und deren wissenschaftliche Bedeutung, von W. GIERDES. (*Zeitschr. kompr. u. flüss. Gase* 2, 524.)

Als brauchbarstes Verfahren wird die GRIEN'sche Methode beschrieben, welche auf der von BOUSINGAULT gefundenen Thatsache beruht, daß Baryumoxyd

beim Glühen an der Luft Sauerstoff daraus aufnimmt und sich in Baryumsuperoxyd verwandelt. Letzteres wird dann bei hoher Temperatur (ca. 800 ° C.) wieder in freien Sauerstoff und von neuem verwertbares Baryumoxyd gespalten.

E. Thiele.

Über die Abscheidung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft, von G. KASSNER. (*Zeitschr. kompr. u. flüss. Gase* 2, 54.)

Der Verf. beschreibt das ihm patentierte Verfahren zur Herstellung von Sauerstoff durch Zersetzung von Calciumplombat mittels Kohlensäure und darauffolgendes schwaches Erhitzen des entstandenen Gemenges von Bleisuperoxyd und kohlensaurem Kalk. Das zurückbleibende Gemisch von Bleioxyd und Calciumoxyd wird durch einfaches Überleiten von Luft bei Glühhitze wieder zu Calciumplombat regeneriert.

E. Thiele.

Über die sogenannte „Aktivierung“ des Sauerstoffes und über Superoxydbildung, von C. ENGLER und W. WILD. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1669—1681.)

Bei den vielen bekannten Oxydationsprozessen, welche eine Aktivierung von Sauerstoff veranlassen, tritt nach dem Verf. nicht zunächst eine Spaltung des O-Moleküls und dann Oxydation ein, sondern primär wirkt das ganze Molekül O₂ oxydierend, indem sich zunächst Superoxyde bilden, und diese können dann die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffes leicht abgeben, wie alle Superoxyde. So wurde gefunden, daß bei der schon von JORISSEN studierten Oxydation des Triäthylphosphins durch Sauerstoff nicht ein Atom, sondern ein Molekül O pro Mol. P(C₂H₅)₃ aufgenommen wird, indem sich ein auch auf anderem Wege dargestelltes Superoxyd bildet, das später sich in Diäthylphosphinsäureester umlagert. Ebenso wird bei der Oxydation von Aldehyden in Gegenwart von Säureanhydriden pro Molekül Aldehyd 1 Molekül O aufgenommen, wie die Verf. durch Titration mit Jod nachweisen konnten. Die merkwürdigen Vorgänge bei der Oxydation von Phosphor lassen sich gleichfalls durch die von den Verf. aufgestellte Hypothese erklären und auch die von VIKTOR MEYER beobachtete Bildung von O bei der Oxydation von H und CO kann so interpretiert werden.

Rosenheim.

Der Vorgang der Sauerstoffaktivierung, von W. P. JORISSEN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1951—1953.)

Einige Einwände gegen die „Superoxydtheorie“ von ENGLER und WILD (vergl. das obige Referat). Der Verf. glaubt, daß nicht alle Oxydationserscheinungen auf denselben Mechanismus zurückführbar sind.

Rosenheim.

Weitere Beobachtungen über die Entwicklung von Sauerstoffgas bei Reduktionen, von K. FRENZEL, S. FRITZ und VIKTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 2515—2519.)

Die merkwürdige, von V. MEYER beobachtete Erscheinung, daß bei der Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch saure Permanganatlösung eine starke Sauerstoffentwicklung auftritt, hatte ein Analogon gefunden in der Beobachtung ERDMANN's, daß bei der Reduktion von Rubidiumoxyd durch Wasserstoff gleichfalls O entwickelt wird. Zur Erklärung dieses Vorganges nimmt ERDMANN die intermediäre Bildung von H₂O₂ an. Zur Prüfung dieser Hypothese haben nun die Verf. eine Reihe von Versuchen auf trockenem Wege angestellt, bei denen z. T. die Bildung von H₂O₂ ganz ausgeschlossen war. Kaliumpermanganat, Silberoxyd, Kaliumsuperoxyd etc. wurden im H-, CO-

oder CO_2 -Strom erhitzt und dabei meistens eine Sauerstoffentwicklung beobachtet. Beim Kaliumsuperoxyd ist diese durch die folgenden Gleichungen erklärt: 1) $\text{K}_2\text{O}_4 + \text{CO} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$, 2) $\text{K}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$, 3) $\text{K}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 = 2\text{KOH} + \text{O}_2$. Bei den übrigen Körpern tritt bei der Reduktion durch H und CO eine solche Temperatursteigerung ein, daß dadurch eine Zersetzung, d. h. eine Sauerstoffentwicklung hervorgerufen wird. Die ERDMANN'sche Hypothese ist also keineswegs haltbar.

Rosenheim.

Über die Zusammensetzung des Wassers des Atlantischen Oceans, von C.

J. S. MAKIN. (*Chem. News* 77, 155, 171.)

Die Auffindung von Verunreinigungen in verflüssigter Luft, von J. DEWAR.

(*Zeitschr. kompr. u. flüss. Gase* 1, 193.)

Es wird der Apparat beschrieben, mit Hilfe dessen man durch Verflüssigung der Luft diejenigen Bestandteile isoliert, welche sich bei ungefähr -210° und gewöhnlichem Druck nicht verflüssigen. Diese Methode gestattet z. B. in einem Gemisch von 1 Teil Wasserstoff und 1000 Teilen Luft den ersten noch deutlich nachzuweisen.

E. Thiele.

Oxyliquit, von F. LINDE. (*Zeitschr. kompr. u. flüss. Gase* 2, 62.)

Oxyliquit nennt Verf. ein neues Sprengmittel, welches auf der Verwendung von flüssiger Luft beruht. Letztere hinterläßt bekanntlich beim langsamen Verdampfen ein sehr sauerstoffreiches Gemisch, welches, mit oxydierbaren Substanzen zusammengebracht und mittels Knallquecksilber entzündet, die Oxydation unter intensiver Explosionserscheinung vollzieht. Durch die besonderen Eigenschaften der flüssigen Luft ist die Verwendung des Sprengmittels natürlich nur für bestimmte Zwecke möglich. Als Hauptvorzug wird der billige Preis (1 kg Sprengstoff erfordert 4—5 Pferdekraftstunden) gerühmt.

E. Thiele.

Über die angebliche Zerlegung des Schwefels, von H. ALEXANDER. (*Zeitschr.*

Elektrochem. 5, 93.)

Durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorsilber und Schwefelsilber hat GROSS vor einiger Zeit das Auftreten eines bisher unbekannten Körpers konstatieren zu können geglaubt (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 1). Er nannte dieses angeblich neue Element Bythium. Verf. hat die Angaben von GROSS nachgearbeitet und die erhaltene Schmelze nach zweistündigem Erhitzen und Elektrolysieren genau analysiert. Er fand, daß die Schmelze die gleichen Mengen an Silber, Chlor und Schwefel enthielt, die bei dem Versuch angewandt waren. Ein Reaktionsprodukt, welches nach den Angaben von GROSS durch Behandeln der Schmelze mit Ätzkali und Salpeter im Silbertiegel zurückbleiben sollte, konnte in keiner Weise nachgewiesen werden. Der Verf. schließt daraus, daß bei Elektrolyse von geschmolzenem Chlorsilber und Schwefelsilber eine Zerlegung des Schwefels nicht stattfindet.

E. Thiele.

Bildung von Metallsulfiden durch mechanische Einwirkung, von L. FRANCK.

(*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 504—506.)

Nach der Beschreibung von bekannten Bildungsweisen von Metallsulfiden durch direkte Vereinigung der Komponenten schildert Verf. die eigene, folgende Beobachtung: Beim Reiben eines Gemenges von Schwefelblumen und feinem Aluminiumpulver zwischen zwei Blättern Schreibpapiers entwickelt sich Schwefelwasserstoff, desgleichen mit Magnesiumpulver und Schwefel. Die Temperaturerhöhung ist gering und es entsteht Aluminiumsulfid, bezw. Magnesiumsulfid, die bei der Zersetzung an der Luft Schwefelwasserstoff entwickeln. Der gleiche

Vorgang entsteht, wenn man eine Aluminiumtafel mit Schwefelblüte reibt. Die Tafel bleibt kalt; es entwickelt sich H_2S . Reibt man aber eine Silberplatte mit Schwefelblüte, so bildet sich unter Schwarzwerden des Metalles Schwefelsilber, so zwar, daß man bei fortgesetztem Reiben dasselbe mit dem Messer wegnehmen kann. Ebenso verhalten sich Kupfer und Blei. Es rührt dieses daher, daß die Schwefelverbindungen dieser Metalle luftbeständig sind. *E. Davidis.*

Über die Zersetzung von konzentrierter Schwefelsäure durch Blei bei gewöhnlicher Temperatur, von C. BASKERVILLE und F. W. MILLER. (*Chem. News* 77, 191.)

Über die Reaktion des Wasserstoffes auf Schwefelsäure. Einfluß des Sauerstoffes auf die Zersetzung der Halogenwasserstoffsäuren durch Metalle und speziell Quecksilber. Direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur von D. BERTHELOT. (*Compt. rend.* 125, 743.)

Der Verfasser giebt die thermochemischen Daten bezüglich der drei Reaktionen. *E. Thiele.*

Eine neue Reihe von gemischten Sulfaten der Vitriolgruppe, von ALEXANDER SCOTT. (*Journ. chem. Soc.* 71, 564—568.)

Durch Vermischen äquivalenter Mengen zweier Sulfate in konz. Lösung und Hinzufügen des gleichen Volumens konz. Schwefelsäure wurde eine ganze Reihe von Salzen dargestellt, denen die allgemeine Formel $(\text{M.N})\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ zukommt, in der M und N Metalle der Vitriolgruppe darstellen. Folgende Kombinationen wurden untersucht: Cu—Fe (in verschiedener Zusammensetzung), Cu—Ni, Cu—Zn, Cu—Mg, Cu—Mn, Cu—Co, Fe—Zn, Fe—Mn, Fe—Cr, Co—Ni, Zn—Cr, Cu—Be, Ni—Cd etc. Auch das einfache Salz $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ wurde gewonnen. *Rosenheim.*

Über Sulfurylchlorid, von B. PAWLEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 765—767.)

Neubestimmung der physikalischen Konstanten des Sulfurylchlorids:

Korrigierte Siedetemperatur $69.1-69.2^\circ$ bei $B_0 = 760$ mm; spezifisches Gewicht $d_4^{20} = 1.66738$; Molekularrefraktion $R_M = 35.92$, während sich aus den Atomrefraktionen der Elemente berechnet $R_M = 35.89$.

Schon bei 160° beginnt die Dissoziation des Sulfurylchlorids und bei 316° ist der Dampfdruck, der normal = 4.67 ist, $D_{316^\circ} = 3.82$. Die früheren Angaben über Dampfdichte und Dissoziation sind also falsch. Versuche zur Feststellung der kritischen Temperatur verliefen infolgedessen resultatlos.

Rosenheim.

Über die Einwirkung von Cyaniden auf Thiosulfate, von L. DOBBIN. (*Chem. News* 77, 131.)

Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{KCN} = \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KCNS}$ unter fast quantitativer Bildung von Kaliumrhodanid. *E. Thiele.*

Unsere Kenntnisse und Anschauungen über die elektrolytische Bildung der Überschwefelsäure, von FRANZ RICHARZ. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1826—1827.)

Bildung von Dithionsäure bei der Oxydation von schwefliger Säure mit Kaliumpermanganat, von THOMAS S. DYMOND und FRANK HUGHES. (*Journ. chem. Soc.* 71, 314—318.)

Bei der Titration von H_2SO_3 mit Permanganat unter Umständen, die eine Verflüchtigung der schwefligen Säure oder Oxydation durch die Luft aus-

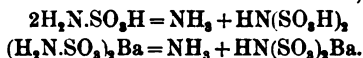
geschlossen, wurden stets nur 88.9% der zur Oxydation in H_2SO_4 erforderlichen Menge Permanganat verbraucht. Es wurde hieraus auf die Bildung einer intermediären Oxydationsstufe — Dithionsäure — geschlossen. Thatsächlich konnte diese durch Einwirkung von Permanganat auf H_2SO_3 dargestellt werden. Die Reaktionsgleichung wäre demnach

$17H_2SO_3 + 6KMnO_4 = 2K_2S_2O_8 + K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 6H_2SO_4 + 11H_2O$,
 in welcher 88.2% des für die vollständige Oxydation erforderlichen Sauerstoffes verbraucht werden müßten. Von Temperatur, Acidität und Verdünnung ist die Reaktion unabhängig.

Rosenheim.

Amidosulfonsäure, von EDWARD DIVERS und TAMEMASA HAGA. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1634—1653.)

Die ausgiebigsten Methoden zur Darstellung der Amidosulfonsäure sind die Einwirkung von SO_2 auf Hydroxylaminsulfat und auf Natriumnitrit. Die Eigenschaften der freien Säure sowie die Darstellung und Eigenschaften der Salze werden ausführlich beschrieben. Beim Erhitzen geht eine merkwürdige Umwandlung der freien Säure und ihrer Salze vor sich, z. B.



Es bildet sich Imidosulfonsäure und Ammoniak; erstere wird dann beim stärkeren Erhitzen vollständig zersetzt.

Rosenheim.

Die molekulare Leitfähigkeit der Amidosulfonsäure, von FOGI SAKURAI. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1654—1662.)

Amidosulfonsäure.

Natriumamidosulfonat.

$$\mu_{32} = 295.78$$

$$\mu_{32} = 84.25$$

$$\mu_{64} = 324.86$$

$$\mu_{64} = 87.79$$

$$\mu_{128} = 341.87$$

$$\mu_{128} = 90.52$$

$$\mu_{256} = 359.20$$

$$\mu_{256} = 92.04$$

$$\mu_{512} = 361.95$$

$$\mu_{512} = 93.90$$

$$\mu_{1024} = 366.46$$

$$\mu_{1024} = 94.51$$

$$\mu_{\infty} = 373.97.$$

Bei 32 l Verdünnung sind 79.09%, bei 1024 l schon 97.99% der Säure dissoziiert. Sie erweist sich also als eine erheblich stärkere Säure als ihre hypotonische Muttersubstanz, die schwefliche Säure. Dies kann auffallen, da Amidogruppen sonst stets den Säurecharakter abschwächen.

Rosenheim.

Physiologische Wirkung der Amidosulfonsäure, von OSKAR LOEW. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1662—1666.)

Auf Phanerogamen wirkt die Amidosulfonsäure schon in sehr verdünnter Lösung giftig, während sie niedrige Pflanzen nicht affiziert. Bakterien können sogar als Quelle für Stickstoff benutzen.

Rosenheim.

Amidosulfonate (Teil II), von EDWARD DIVERS und TAMEMASA HAGA. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1620—1634.)

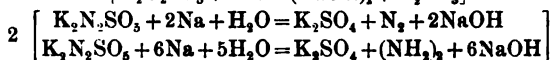
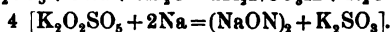
Eingehende Beschreibung der zum Teil schon früher dargestellten Salze der Imidosulfonsäure. Besprochen werden die Ammonium-, Natrium-, Baryum-, Strontium-, Calcium-, Blei-, Silber- und Quecksilbersalze, sowie eine Anzahl Doppelverbindungen, besonders solche des Quecksilbers.

Rosenheim.

Die Reduktion der Nitrososulfate, von EDWARD DIVERS und TAMEMASA HAGA. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1610—1620.)

Bei der Reduktion des Nitrososulfats durch Natriumamalgame bilden sich

Hydrazin, Ammoniak, Hyponitrit, Stickoxydul und Stickstoff, sowie beträchtliche Mengen von Sulfat und Sulfid und Amidosulfate. Hydroxylamin wird — entgegen der früheren Angabe — nicht gebildet. Die neben einander laufenden Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen, die in ihrer Gesamtheit auch die quantitativen Verhältnisse annähernd wiedergeben, ausgedrückt:



Die von RASCHIG gegebene Strukturformel der Nitrososulfate $ON \cdot N < \overset{OK}{SO_3}K$ halten die Verf. für unzweckmäßig, da sie die Zersetzungen nicht erklärt. Mit verdünntem Alkohol bildet Kaliumnitrososulfat äthylschwefelsaures Kali und KOH neben Stickoxyd und etwas Aldehyd. Schon beim Erwärmen auf 91—108° explodiert der Körper, wobei seine Temperatur auf 130° steigt. *Rosenheim.*
Über einige selenhaltige Doppelsalze, von J. F. NORRIS. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 490.)

Verf. beschreibt verschiedene Doppelsalze des Selenbromids, des Selenoxybromids, des Selenoxychlorids und der Selsäure mit Trimethylamin- und Dimethylaminchlorid und -bromid. *E. Thiele.*

Über die Spektren von Sauerstoff, Schwefel und Selen, von C. RUNGE und F. PASCHEN. (*Chem. News* 76, 255.)

Die Verfasser haben das Linienspektrum von Sauerstoff, Schwefel und Selen untersucht, welche beim Durchgang der Entladungen eines Induktionsapparates durch die verdünnten Gase entstehen. Bekanntlich wird hierbei zunächst ein Bandenspektrum sichtbar, welches jedoch unter gewissen Bedingungen von einem Linienspektrum begleitet wird. Dieses letztere ist durchaus verschieden von demjenigen Linienspektrum, welches in gleicher Weise entsteht, wenn man in den Stromkreis des Induktionsapparates eine Leydener Flasche zur Erzeugung einer Funkenstrecke einschaltet. Für diese neue Art von Spektren schlugen die Verf. den Namen Serienspektrum vor. Die einzelnen Linien zeigten einen gesetzmäßigen Zusammenhang und konnten zu Serien vereinigt werden, welche dem RYDBERG'schen Gesetz folgen, auch bestehen deutliche Beziehungen zwischen den Serienspektren der drei verwandten Elemente.

E. Thiele.

Über ein Doppelkarbonat des Natriums mit einwertigem Chrom, von G. BAUGÉ. (*Compt. rend.* 125, 1177.)

Bei Einwirkung einer Sodalösung auf noch feuchtes essigsäures Chrom geht letzteres zunächst in Lösung. Es fällt dann nach kurzer Zeit ein rotbrauner Körper nieder, der zunächst mit kochendem Wasser und dann mit Alkohol gewaschen wird. Das so erhaltene Doppelkarbonat bildet zwei Hydrate von der Formel $CO_2CrCO_3Na \cdot 10H_2O$ und $CO_2CrCO_3Na \cdot H_2O$. An trockener Luft ist es ziemlich beständig, oxydiert sich aber schneller bei Gegenwart von Wasserdampf.

E. Thiele.

Einfluss der Hitze auf wässrige Lösungen von Chromalaun, von MARGARET DONIE DOUGAL. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1526—1530.)

Die durch Erhitzen grün gewordene Lösung von Chromalaun hat ein geringeres spez. Gewicht als die ursprüngliche violette Lösung. Lässt man die

beiden Lösungen in Wasser hineindiffundieren, so zeigt sich, daß von der grünen Lösung auf die gleiche Menge Chrom mehr Schwefelsäure diffundiert als von der violetten. Es entspricht dies der Bildung einer kolloidalen „Chromschwefelsäure“, die langsamer diffundiert. Die Bildung derselben soll nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Rosenheim.

Über die Geschwindigkeit der Reduktion der Chromsäure durch phosphorige Säure, von G. VIRARD. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 218—118.)

Über die Trennung von Chromsäure; 1. Trennung von Eisen, von H. BREARLEY. (*Chem. News* 77, 49.)

Ferrisalze scheinen mit Chromsäure unbeständige Verbindungen zu bilden, welche veranlassen, daß bei Fällung des Ferryhydroxyds der Niederschlag einen Teil Chromsäure mitreißt. Verwendet man z. B. die theoretische Menge von Alkali, so enthält der Niederschlag bis zu 75% der Chromsäure. Völlig frei von Chrom bleibt der Niederschlag nur bei Anwendung großer Überschuße des alkalischen Fällungsmateriales.

E. Thiele.

Abscheidung der Chromsäure; 2. Trennung von Mangan, von H. BREARLEY. (*Chem. News* 77, 131.)

Als beste Methode zur Trennung des Mangans von der Chromsäure betrachtet der Verf. das Verfahren mit Ammoniak und Brom und die Methode von Gibbs, Fällung des Mangans mittels Ammoniak und Natriumphosphat als Doppelposphat von Mangan und Ammonium.

E. Thiele.

Abscheidung der Chromsäure; 3. Trennung von Aluminium, von H. BREARLEY. (*Chem. News* 77, 179.)

Am besten gelingt die Trennung der Thonerde durch Fällung mit Natriumphosphat im großen Überschuß.

E. Thiele.

Abscheidung der Chromsäure; 4. Trennung von Chrom, von H. BREARLEY. (*Chem. News* 77, 216.)

Ein großer Überschuß von Soda fällt Chromhydrat frei von Chromsäure, doch wird immer ein Teil des Niederschlages im Überschuß des Fällungsmittels gelöst bleiben. Die besten Resultate giebt eine Mischung von Soda mit Phosphaten.

E. Thiele.

Ein Chromtetroxyd und Salze der Überchromsäure, von O. F. WIEBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 2178—2189.)

Beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu einer mit Äther überschichteten Chromsäurelösung erhält man bekanntlich eine tiefblaue ätherische Lösung von „Überchromsäure“. Bringt man diese unter gewissen Vorsichtsmaßregeln mit Ammoniak zusammen, so erhält man eine bräunliche Flüssigkeit, aus der sich ein grünbrauner amorpher Niederschlag abscheidet. Dieser Körper läßt sich aus Ammoniak umkrystallisieren und bildet dann braune Nadeln von der Zusammensetzung $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$. Er ist als ein Chromtetroxyd aufzufassen, das sich mit 3 Mol. NH_3 „Krystallammoniak“ vereinigt hat. Ein Salz der Überchromsäure liegt nicht vor, weil sich das Ammoniak nicht durch fixe Alkalien ersetzen läßt. Versetzt man dagegen die erwähnte blaue Lösung mit Pyridin, so scheiden sich tiefblaue Schuppen von Pyridinperchromat, $\text{CrO}_4 \cdot \text{OHC}_5\text{H}_5\text{N}$, aus. Die analoge Anilinverbindung $\text{CrO}_4 \cdot \text{OHNH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ erhält man auf ähnliche Weise. Sie ist violett gefärbt. Beide Körper sind sehr explosiv. Der Über-

chromsäure, die zur Hydratbildung nicht befähigt ist, kommt in der ätherischen Lösung wahrscheinlich die Formel Cr_2O_3 zu. Rosenheim.

Über die Reduktion des Molybdänsäureanhydrids durch Wasserstoff und die Darstellung des reinen Molybdäns, von M. GUICHARD. (*Compt. rend.* 125, 105.)

Wie Verfasser früher gezeigt hat (siehe das vorstehende Referat), wird Molybdänsäureanhydrid bei einer Temperatur, die 470° nicht übersteigt, direkt zu MoO_3 reduziert; beim Erhitzen auf über 500° entsteht direkt das reine Molybdän ohne Bildung irgend welcher intermediären Oxyde. Es gelingt in dieser Weise durch Erhitzen auf 600° kleine Quantitäten von reinem Molybdän zu erhalten. Nach den Versuchen des Verfassers scheinen als wirkliche wasserfreie Oxyde nur die beiden MoO_3 und MoO_2 zu existieren. Die anderen sog. intermediären Oxyde scheinen keine bestimmten Verbindungen zu sein.

E. Thiele

Über Darstellung und Eigenschaften des Urans, von MOISSAN. (*Bull. soc. chim. Paris* [3] 17, 266.)

Metallisches Uranium erhält Verf. nach drei Methoden: 1. durch Zersetzung der Chlorverbindung UCl_4 oder besser des Salzes $\text{UCl}_4 \cdot 2\text{NaCl}$; 2. durch Elektrolyse dieses Salzes; 3. durch Zersetzung der Carbidverbindung Ur_2C_3 im elektrischen Ofen. Das Uranium kann man krystallisiert erhalten. In seinen Eigenschaften zeigte es große Verwandtschaft mit dem Eisen: es läßt sich feilen und härten, verbindet sich mit Kohlenstoff und zeigt dieselben Oxydationserscheinungen. Die Verwandtschaft zum Sauerstoff ist sogar viel größer als bei dem Eisen: Im fein gepulverten Zustande zersetzt das Metall Wasser in der Kälte. Charakteristisch ist seine Fähigkeit, sich mit Stickstoff zu verbinden.

E. Davidis.

Überuransäure und ihre Salze, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 2902—2907.)

FAIRLEY hatte zuerst (*Journ. chem. Soc.* (1877) 1, 125) Salze der Überuransäure dargestellt und folgende Formeln für dieselben in Vorschlag gebracht: 1. $(\text{R}_2\text{O})_2\text{UO}_4$ und $\text{R}_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2$ oder 2. $(\text{R}_2\text{O})_2\text{UO}_6$ und $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 \cdot \text{NO}_2$. Es ist nun den Verf. gelungen, durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf ein Gemisch von Alkalihydroxyd resp. Ammoniak und Uranitrat folgende Körper darzustellen $(\text{Na}_2\text{O})_2\text{UO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$; durch Umsetzung dieser Körper mit den entsprechenden Metallsalzen konnten noch folgende Verbindungen isoliert werden: $(\text{BaO})_2\text{UO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaO}_2(\text{UO}_4)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CaO})_2\text{UO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CuO})_2\text{UO}_4$, $(\text{NiO})_2\text{UO}_4$ und $(\text{PbO})_2\text{UO}_4 + \text{PbO} \cdot \text{UO}_3$. Bei der Darstellung der beiden letzten Körper fand sich in der Lösung Wasserstoffsuperoxyd, weshalb kein Superoxyd des basischen Bestandteiles anzunehmen ist. Die übrigen Salze werden als Verbindungen von Superoxyden mit UO_4 angesehen, eine Anschauung, die durch ihre Zerlegung mittels $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder CO_2 in Superoxyd und UO_4 bestätigt wird. Diese letzte Reaktion liefs sich stets quantitativ verfolgen, und zwar durch Ermittlung des in der Lösung und im Niederschlage befindlichen H_2O_2 . Rosenheim.

Gruppe VII.

Neue Versuche über die Verflüssigung des Fluors, von H. MOISSAN und J. DEWAR. (*Compt. rend.* 125, 505.)

Verf. hat die schon früher beschriebenen Versuche fortgesetzt. Nach neuen Bestimmungen ergab sich als Siedepunkt des Fluors eine Temperatur von -187° . Bei gewöhnlichem Atmosphärendruck gelang es nicht, das flüssige Fluor in einen festen Körper überzuführen. Selbst bei einer Temperatur von -210° , die durch rapide Verdampfung von flüssiger Luft unter vermindertem Druck erzielt wurde, zeigte sich nicht der geringste Anfang einer Krystallbildung. Die Flüssigkeit erschien noch sehr beweglich. Zur Bestimmung der Dichte des flüssigen Fluors wurde dasselbe mit verschiedenen Körpern zusammengebracht, deren spezifische Gewichte genau bekannt waren. Rhodan ammonium, Ebonit, Kautschuk, Holz, Bernstein und Methyloxalat, die sorgfältig auf -200° abgekühlt waren, werden durch flüssiges Fluor nicht angegriffen. Während die ersteren Körper auf dem flüssigen Fluor schwimmen, bleibt Methyloxalat am Boden des Gefäßes liegen. Dagegen steigen die Bernsteinstückchen in der Flüssigkeit auf und nieder. Das flüssige Fluor besitzt also eine dem Bernstein sehr naheliegende Dichte und ergibt sich danach das bez. Gewicht des Fluors zu 1.14. Auch scheint das Brechungsvermögen des flüssigen Fluors dem des Bernsteins sehr nahe zu kommen, da letzterer innerhalb der Flüssigkeit nur schwer wahrgenommen werden kann. Eine Schicht von 1 cm Dicke zeigte keine Absorptionsstreifen im Spektrum. Das flüssige Fluor besitzt keine magnetischen Eigenschaften. Die Kapillarität des flüssigen Fluors ist geringer wie die des flüssigen Sauerstoffes. Es läßt sich in allen Verhältnissen mit flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft mischen. — Über die Reaktion des flüssigen Fluors mit anderen Substanzen berichten die Verf. das folgende: Mit Wasserstoff tritt selbst bei -210° eine intensive Reaktion ein unter starker Wärme- und Lichtentwicklung. Ebenso wird Terebinthenöl bei dieser Temperatur heftig unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Auf Eis von -200° wirkt das Fluor nicht ein, während gasförmiges Fluor Eis unter Bildung von Ozon zersetzt. Quecksilber wird bei einer Temperatur von -210° nicht angegriffen, während bei -187° schon eine lebhafte Reaktion eintritt. E. Thiele.

Über die Eigenschaften des flüssigen Fluors, von MOISSAN und DEWAR. (*Chem. News* 76, 259.)

Zusammenstellung der nach den Mitteilungen in den *Compt. rend.* schon früher referierten Abhandlungen. (S. auch das vorstehende Ref.) E. Thiele.

Über Dissoziation und Polymerisation von Gasen und Dämpfen, Dissoziation des Chlors bei hohen Temperaturen, von A. LEDUC. (*Compt. rend.* 125, 937.)

Nach des Verf. Berechnung ergeben die Versuche von V. MEYER keine Dissoziation des Chlors bei hoher Temperatur. E. Thiele.

Über die Dissoziation des Chlorhydrats in wässriger Lösung bei 0° , von A. A. JAKOWKIN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 518—521.)

Durch die Untersuchung über die Verteilung des Chlors zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff, sowie durch Leitfähigkeitsbestimmungen wurde nachgewiesen, daß sehr verdünnte Lösungen von Chlorhydrat bei 0° in Salzsäure und ClOH dissoziieren. Mit der Temperatur nimmt die Dissoziation zu. —

Die sämtlichen untersuchten Gleichgewichtsfälle bei der Verteilung sowie auch das übrige Verhalten der verdünnten Lösung sind in völliger Übereinstimmung mit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Rosenheim.

Die Explosion von Chlorperoxyd und Kohlenoxyd, von HAROLD BAILY

DIXON und EDWARD JOHN RUSSELL. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 605—607.)

Bei der Explosion eines völlig trockenen Gemisches von Chlorperoxyd und Kohlenoxyd blieben nach 6tägigem Stehen ca. 50%, nach 15tägigem Stehen ca. 76% CO unverbrannt, trotzdem ein großer Überschuss des ersteren vorhanden war. Die Verf. folgern hieraus, daß der „naszierende“ Sauerstoff nicht energischer wirkt als der gewöhnliche, und weiter, daß die Theorie, welche die Widerstandsfähigkeit eines trockenen Kohlenoxyd-Sauerstoffgemisches gegen Explosion aus der Schwierigkeit der Spaltung des Sauerstoffmoleküls erklärt, nicht zutreffend sei.

Rosenheim.

Über die Darstellung der Überchlorsäure und ihrer Salze mit Hilfe der Elektrolyse, von F. FOERSTER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 386.)

Kalium- und Natriumchlorat werden bei höherer Stromdichte in neutraler oder alkalischer Lösung an der Kathode kaum reduziert, wenn die letztere aus Platin, Blei, Kupfer, Zink oder Nickel besteht, dagegen erfolgt starke Reduktion zu Chlorid an einer Kathode aus weichem Eisen, andererseits kann man die Chlorate in neutraler oder saurer Lösung an der Anode zu Perchlorat oxydieren. Das schwerlösliche Kaliumperchlorat fällt dabei in kleinen Kryställchen von der Anode auf den Boden des Gefäßes herab.

E. Thiele.

Über den Einfluß des Lichtes auf die Reaktion zwischen Wasserstoff und Brom bei hohen Temperaturen, von J. H. BEATTY. (*Amer. chem. Journ.* 20, 159.)

Die Vereinigung zwischen Brom und Wasserstoff erfolgt nicht wie bei Chlor und Wasserstoff im zerstreuten Tageslicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie findet erst statt, wenn das Gasgemenge auf ca. 200° erhitzt wird und zwar tritt bei dieser Temperatur eine langsame Vereinigung der Gase schon im Dunkeln ein. Es wurde eine Reihe von Versuchen mit Glaskugeln, die ein Gemisch der beiden Gase enthielten, bei der Temperatur des siedenden Tolidins (196°) unter verschiedenen Lichtverhältnissen ausgeführt. Die Stärke der Reaktion wurde nach der veränderten Färbung des Gasgemisches ungefähr bestimmt. Die Vereinigung beider Gase geht im Dunkeln sehr langsam vor sich, während die Reaktion im Sonnenlicht sehr schnell verläuft. Die Menge der in Reaktion getretenen Gase sind der Expositionszeit umgekehrt proportional. Einige Versuche schienen auch darauf hinzuweisen, daß eine Einwirkung der beiden Gase schon bei 100° stattgefunden hatte, doch sollen diese Beobachtungen noch näher bestätigt werden.

E. Thiele.

Dissoziationsspektren einiger geschmolzener Salze; Metalloide: Chlor, Brom und Jod, von A. DE GRAMMONT. (*Chem. News* 76, 201)

Verf. giebt in ausführlichen Tabellen die Resultate seiner Untersuchungen über die Dissoziationsspektren geschmolzener Haloïdsalze.

E. Thiele.

Über Fluoroxijodate, von R. F. WEINLAND und O. LAUENSTEIN. (*Ber. deutsche chem. Ges.* 30, 866—869.)

Beim Eindampfen einer Kaliumjodatlösung mit Flußsäure entstehen großfarblose Krystalle eines Kaliumdifluoroxijodats, KF_2JO_3 . Dieselbe Verbindung entsteht aus Bijodat und HFl , sowie aus HJO_3 , KFl und HFl . Beim Lösen

Wasser tritt Zersetzung ein. Die entsprechenden Ammonium- und Natriumverbindungen werden wie das Kalisalz dargestellt. Freie Jodsäure wird von HFl nicht angegriffen. Ebenso verhalten sich Kaliumperjodat, das isomorphe Kaliumpermanganat, sowie Kaliumchlorat und Bromat. Die Ergebnisse mit Telluraten stehen noch aus.

Rosenheim.

Über den Krystallwassergehalt des Mangansulfats, von W. SCHIEBER.

Wiener Monatshefte 9, 280.)

Nach den Angaben der Handbücher der anorganischen Chemie enthält Mangansulfat je nach den Bedingungen der Entstehungsweisen 7—1 Moleküle Krystallwasser. Der Verf. hat alle diesbezüglichen älteren Angaben genau geprüft und gelangte dabei zu folgenden Resultaten: 1. Mangansulfat scheidet sich je nach der Temperatur aus der wässerigen Lösung mit 7, 5, 4 und 1 Molekül Krystallwasser ab; 2. Mangansulfat mit 4 Molekülen Krystallwasser ist dimorph; 3. Mangansulfat mit 6, 3 und 2 Molekülen Krystallwasser existiert nicht.

E. Thiele.

Die Reduktion von Übermangansäure durch Mangansuperoxyd, von

H. N. MORSE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 48—50.)

V. MEYER und v. RECKLINGHAUSEN hatten beobachtet, daß angesäuerte Kaliumpermanganatlösungen nach der Absorption von Wasserstoff oder Kohlenoxyd eine Entwicklung von Sauerstoff zeigen. Der Verf. führt diese Erscheinung, für welche die genannten Autoren keinen bestimmten Grund angeben konnten, auf die Einwirkung von Mangansuperoxyd auf Permanganatlösungen zurück. Letztere Reaktion ist bereits eingehend von dem Verf. in Gemeinschaft mit HOPKINS und WALKER studiert worden (*Amer. Chem. Journ.* 18, 5). Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind: 1. Übermangansäure und deren Salze werden durch gefälltes MnO_2 reduziert, wobei $\frac{2}{5}$ des akt. Sauerstoffes der Übermangansäure frei werden. 2. Das durch vollständige Reduktion einer neutralen KMnO_4 -Lösung entstehende Oxyd enthält sämtliches Kali. 3. Das gefällte Oxyd verliert Sauerstoff, sobald kein Permanganat mehr vorhanden ist, nimmt ihn jedoch nach dem Zusatz von Permanganat wieder auf.

Rosenheim.

Über eine Reduktion der Übermangansäure durch Mangansuperoxyd,

von H. N. MORSE und C. L. REESE. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 521.)

Nach früheren Beobachtungen von MORSE, HOPKINS und WALKER ergab sich, daß die Übermangansäure schneller unter Entwicklung von Sauerstoff und Abscheidung von Weinstein zersetzt wird, wenn schon Mangandioxyd zugegen ist. Weiter haben V. MEYER und RECKLINGHAUSEN gezeigt, daß bei der Oxydation von Wasserstoff durch Übermangansäure freier Sauerstoff entweicht, was MORSE in der Weise erklärte, daß durch den Wasserstoff die Übermangansäure zu Superoxyd reduziert wird, welches dann seinerseits die Übermangansäure in bekannter Weise zersetzt. Diese Erklärung verteidigen die Verf. gegenüber den Angaben von HIRTZ und MEYER. Sie stellten von neuem fest, daß sorgfältig filtrierte Permanganatlösung viel haltbarer ist als eine solche, welche schon Mangandioxyd enthält. Eine Reihe von Versuchen wurde ausgeführt bezüglich der Reaktionsgrenze bei der Einwirkung von Wasserstoff und der Entwicklung des Sauerstoffes aus Permanganatlösung verschiedener Konzentration und verschiedenem Säuregehalt mit und ohne Anwesenheit von Mangandioxyd. Zu einem direkt abschließenden Resultate haben die Versuche, die noch weiter fortgesetzt werden sollen, bisher nicht geführt.

E. Thiele.

Über das Rösten manganhaltiger Karbonate und deren Verarbeitung, von N. DEVISSE. (*Chem. News* 76, 212.)

Über ein stark manganhaltiges Mineralwasser, von M. T. LECGO. (*Oesterr. Chem.-Ztg.* 1, 54.)

Gruppe VIII.

Über galvanisch gefälltes Eisen, von F. HABER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 410.)
Einige Versuche über den Wasserstoffgehalt des galvanisch niedergeschlagenen Eisens. *E. Thiele.*

Metallurgische Notizen. — WILBOUGH's Thermophon. — Ferronatrium. — Manganbronce, von S. KERN. (*Chem. News* 77, 192.)

Über die Einwirkung der Salpetersäure auf Kaliumkobaltcyanid, von E. FLEURENT. (*Compt. rend.* 125, 537.)

Kobaltkaliumcyanid mit halb verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad erwärmt, giebt eine orangefarbene fluoreszierende Lösung, die beim Eindampfen eine syrupöse Masse hinterläßt. Die Verbindung scheint eine Nitroprussidverbindung zu sein und soll näher untersucht werden. *E. Thiele.*

Untersuchungen über die Oxyde des Kobalts. Kobaltdioxyd oder Kobaltsäureanhydrid. Kobaltsäure und Kobaltite, von ARTHUR H. MC CONNELL und EDGAR HAUES. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 584—590.)

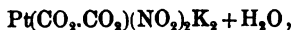
Bei der Oxydation von Co(OH)_2 mit Wasserstoffsuperoxyd soll sich zunächst CoO_2 bilden, das sich dann in Wasser zu H_2CoO_4 mit saurer Reaktion löst. Bei der Neutralisation mit Basen bildet sich eine grüne Flüssigkeit, welche die Kobaltite enthält. Schwefelsäure entfärbt die Flüssigkeit unter Bildung von Kobaltoxysulfat SO_5CoO_4 . Das Kobalt zeigt in diesen Reaktionen große Ähnlichkeit mit dem Mangan. *Rosenheim.*

Ein neues Verfahren zur Lösung von Platin. Darstellung des Ammonium- und Kaliumbromoplatinats, von GEORGE MÉKÉR. (*Compt. rend.* 125, 1029.)

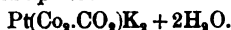
Fein verteiltes Platin wird durch geschmolzenes Ammoniumsulfat nicht angegriffen. Die Alkalichloride und -bromide wirken erst bei Temperaturen von ca. 300° in merkbarer Weise auf Platin ein. Dagegen wirkt eine Mischung zweier Salze, besonders Ammoniumsulfat und -bromid, in bedeutend stärkerem Maße ein. Die Schmelze nimmt dabei eine lebhafte rote Farbe an, während sich die Zersetzung des Platins durch Entstehung des metallischen Moiréglanzes zu erkennen giebt. Die entstehende Verbindung ist das Ammoniumbromoplatinat. Der Körper krystallisiert beim Eindampfen der Lösungen in karminrot glänzenden Krystallen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. In gleicher Weise, jedoch in schlechterer Ausbeute, entsteht das Kaliumbromoplatinat. *E. Thiele.*

Über ein neues gemischtes Platinosalz, von M. VÉZES. (*Compt. rend.* 125, 525.)

Durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf das Kaliumplatinnitrat entstehen gemischte Salze, in denen die salpetrige Säure zum Teil durch Halogen ersetzt ist. Ähnlich verhält sich die Oxalsäure. Bei Einwirkung von 1 Mol. Oxalsäure oder weniger krystallisieren aus der goldgelben Lösung hellgelbe prismatische Krystalle von der Zusammensetzung



welche Verbindung als Kaliumplatooxalonitrit zu bezeichnen ist. Wird ein beträchtlicher Überschufs von Oxalsäure angewandt, so entstehen die feinen kupferroten Nadeln des Kaliumplatooxalats



Das Fehlen der intermediären Salze ist wieder ein neuer Beweis für die besondere Beständigkeit, welche die gemischten Platinsalze von der Zusammensetzung $\text{PtX}_2\text{Y}_2\text{K}_2$ zeigen. Das erstere Salz ist nach dem Trocknen an der Luft unveränderlich und kann ohne Veränderung durch Eindampfen der Lösung zur Trockne erhalten werden. *E. Thiele.*

raube, J., Über die Atomrefrak-
tionen von Kohlenstoff, Wasserstoff,
Sauerstoff und den Halogenen 364.
raube, J., Über die Atomrefraktion
des Stickstoffes 371.
ravers, M. W., s. Ramsay, W.
ruchot, P., Über das Vorkommen
und die Verarbeitung von Thorit,
Monazit und Zirkon 369.
ryller, H., Eine neue Laboratoriums-
turbine 347.
alenta, E., s. Eder, J. M.
rneuil, s. Wyruboff.
ézes, M., Über ein neues gemischtes
Platinosalz 390.
ignon, Leo, Über die Ursache der
Oxydation falscher Goldfäden 347.
irad, G., Über die Geschwindigkeit
der Reduktion der Chromsäure durch
phosphorige Säure 385.
eber, A., s. Haber, F.
einland, R. F. u. Lauenstein, O.,
Über Fluoroxijodate 388.
etzel, J., Über eine neue Wasser-
strahlluftpumpe 347.
iebe, O. F., Ein Chromtetroxyd und
Salze der Überchromsäure 385.
ild, W., s. Engler, C.
ilde, H., Über das Atomgewicht von
Argon und Helium 348.

Wilde, H., Über einige neue Spektral-
linien von Sauerstoff und Thallium
362.
Williams, P., s. Moissan, H.
Williams, W. Carleton, Die Menge
der in der Atmosphäre vorhandenen
Kohlensäure 366.
— Über die Verteilung der Kohlen-
säure in der Luft 366.
Winkler, Clemens, Über die Ent-
deckung neuer Elemente im Verlauf
der letzten fünf und zwanzig Jahre und
damit zusammenhängende Fragen 344.
Wohl, A., Das Gesetz der Kontraktion
beim Lösen von Zucker in Wasser 367.
Wolfmann, J., Über eine interessante
Sulfidbildung 357.
Wyruboff u. Verneuil, Über das
Atomgewicht des Ceriums 368.
— Über die Einheitlichkeit des „Cerium“
genannten Elementes 368.
Zsigmondy, Über lösliches Gold 354.
Zulkowski, K., Zur Erhärtungstheorie
des natürlichen und künstlichen hy-
draulischen Kalkes 357.
Zulkowski, K. u. Löster, H., Zur
Erhärtungstheorie des natürlichen
und künstlichen hydraulischen Kal-
kes 357.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

A. Gooch und Martha Austin, Konstitution des Ammoniummagnesium-
phosphats der Analyse. (11. Januar 1899.)
Sabanejeff, Über einige anorganische Hydrazinsalze und über die Dar-
stellung der Stickstoffwasserstoffsäure. (18. Januar 1899.)
F. Weinland und Otto Lauenstein, Über Fluorjodate. (18. Januar 1899.)
F. Weinland und Otto Lauenstein, Über Fluormanganite. (18. Januar
1899.)
F. Weinland und Otto Lauenstein, Über die Einwirkung der Fluor-
wasserstoffsäure auf Wismutsäure bzw. Kaliumbismutat. (18. Januar 1899.)

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz in Zürich, Polytechnikum

beten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht
in größerer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen
Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von aufser-europäischen Ländern
in deutscher Sprache einlaufen, wird in der Redaktion gelesen, um das Er-
scheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen andern Abhandlungen
halten die Herren Autoren auf Wunsch Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben
nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Str. 1

schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besonderen
denjenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittelung der
Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreißig Sonder-Abdrücke
ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die
gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript zu vermerken; bei nach-
träglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert

werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Um eine möglichst vollständige und schnelle Berichterstattung zu erreichen, wird um gefl. Einsendung aller Bücher, Sonder-Absüge, Dissertationen, Monographien u. s. w. aus dem Gebiete der anorganischen Chemie gleich nach Erscheinen unter der Adresse

Professor Dr. F. W. Küster, Breslau, Königsplatz 3b.

ersucht.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden. — Ein Band kostet M 12.—. Postzeitungsliste 1899 No. 8378.

Anzeigen.

Anzeigen 40 Pf. die durchlaufende Petitzeile Raum. Bei größeren Anzeigen und Wiederholungen bedeutende Ermäßigung. Annahme durch die Verlagsbuchhandlung Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 84, sowie bei allen Annoncen-Expeditionen.

Verlag von **Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.**

Vollständiger Abriss der Anorganischen Chemie.

Von

Dr. Vincenz Wachter,

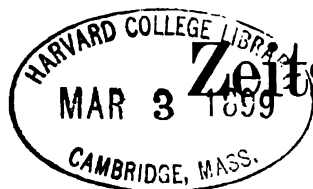
K. Reallehrer in Nördlingen u. ständ. Mitarbeiter des Chemischen Centralblattes.

1897. M 2.—.

„Das vorliegende Buch soll dazu bestimmt sein, dem Studierenden die Notizen während der Vorlesung zu ersparen, ihm einmal gestattend, dem Vortrag mit ungeteilter Aufmerksamkeit zu folgen, andererseits ihm als Unterlage beim Repetieren dienend. Dieses Ziel hat der Verfasser sehr gut erreicht. Nach einigen allgemeinen Kapiteln folgt, in Anlehnung an das natürliche System, die Besprechung der einzelnen Elemente und ihrer Verbindungen durch Notizen über Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, Nachweis und technische Verwendung. Infolge der knappen Ausdrucksweise findet sich auf engstem Raum eine erstaunliche Fülle von Thatsachen, jedenfalls mehr, als man nach dem eingangs erwähnten Programm zu erwarten glaubt. Das Buch wird sicherlich Anklang finden.“ *Berg-Hüttenmänn. Ztg.* 20, 20./5. 98.

„Gedrängt und übersichtlich, bringt das Werk auf 164 Seiten fast den gesamten Stoff der anorganischen Chemie. Das Buch wird dadurch zu einem Wiederholungsbuch für Studierende, zu einem Nachschlagebuch für jeden, der sich mit dem behandelten Stoff beschäftigt, und füllt somit eine Lücke in der chemischen Litteratur aus. Der Ausdruck ist bei aller Knappheit klar und die textliche Anordnung in allen Teilen von lobenswerter Übersichtlichkeit. Das Werk wird ohne Zweifel viele Freunde finden.“ *Zeitschr. f. gewerb. Unterr.* 7, 1./7. 97.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-
Göttingen, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS
ROOZENBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover,
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,
A. WERNER-Zürich, CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**

in Zürich

in Breslau.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

gegeben am 16. Februar 1899. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von
chiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Heftes M. 3.—.

Die Rücksendung der Korrekturen von seiten der Herren Autoren wird von jetzt an nicht mehr an Prof. Dr. Rich. Lorenz, sondern an die Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Str. 1, erbeten.

Durch diese und andere Neueinrichtungen wird künftig eine raschere Drucklegung der eingegangenen Abhandlungen

stattfinden, worauf hier besonders aufmerksam gemacht werden soll.

Ferner wird mitgeteilt, daß vielseitig ausgesprochenen Wünschen zufolge ein Autoren- und Sachregister nur in jedem dritten Band für die drei vorhergehenden Bände erscheinen wird. Es wird hierdurch der Vorteil erreicht, daß größere Bandserien der Zeitschrift besser nachschlagen sich leichter überblicken lassen.

Leopold Voss.

Inhalt.

G. Marchetti, Über das hydrierte blaue Molybdänoxyd	3
A. Piccini und N. Brizzi, Über neue dem Sesquioxyd entsprechende Vanadinverbindungen	3
P. Melikoff und L. Pissarjewsky, Die Salze der Pyropervanadinsäure und die Konstitution der übersauren Salze	4
F. A. Gooch und Louis Cleveland Jones, Die Bestimmung der Borsäure	4
Julius Wagner, Über die Titerstellung in der Jodometrie	4
G. Lunge, Zur Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen	4
Hermann Metzke, Über einige Arsenate des Eisenoxyds	4

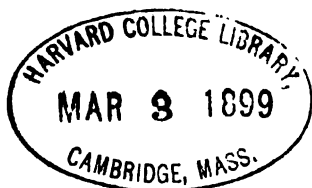
Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- John T. Norton jr., Der Einfluß von Salzsäure bei der Titration mit Natriumthiosulphat mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der selenigen Säure. (31. Januar 1899.)
- Louis Cleveland Jones, Eine volumetrische Bestimmungsmethode für die Borsäure. (31. Januar 1899.)
- Christian Deichler, Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wisniumsuperoxyde. (20. Januar 1899.)
- Theodore William Richards und Allerton Seward Cushman, Eine Revision des Atomgewichts von Nickel. 2. Teil. Die Bestimmung des Nickels in Nickelbromür. (7. Februar 1899.)
- S. M. van Bemmelen, Die Absorption. 4. Abhandlung. Die Isotherme des kolloidalen Eisenoxyds bei 15° C. (10. Februar 1899.)

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz in Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein größerer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.



Über das hydrierte blaue Molybdänoxid.

Von

G. MARCHETTI.¹

Bei Gelegenheit einer im Gange befindlichen Untersuchung über die niederen Oxydationsstufen des Molybdäns ist es mir gelungen, das blaue Molybdänoxid in reinem krystallinischen Zustande darzustellen. Bis jetzt kannte man das blaue Oxyd bloß im kolloidalen Zustande und seine Formel Mo_3O_8 war von MUTHMANN² aus der Sauerstoffabsorption seiner Lösung berechnet. Da ich die Verbindung in krystallisierter Form erhalten habe, so bestimmte ich die Zusammensetzung und, was mir noch wichtiger scheint, das mikroskopische Verhalten der wässerigen Lösungen. Ich glaube, daß diese Verbindung das einzige Oxyd dieser Art darstellt, welches krystallinisch und in Wasser löslich ist, da ich trotz vielen Suchens in der chemischen Litteratur nirgends etwas ähnliches habe finden können; es war deshalb von Wichtigkeit, zu sehen, ob sein Molekül polymerisiert war und ob die Gefrierpunkterniedrigungen denjenigen des dissoziierten Salzes entsprachen oder normal waren.

Um dieses Oxyd darzustellen, löst man das metallische Molybden in starkem Königswasser auf und verjagt durch Eindampfen die überschüssige Salpetersäure, indem man in dem Maße, wie die Flüssigkeit sich konzentriert, Salzsäure hinzufügt. Wenn man keinen Nachdruck nach Chlor oder nitrosen Dämpfen mehr wahrnimmt, so kocht man ein, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Krüsten bilden. Man fügt alsdann das gleiche Volumen Wasser zu, läßt abkühlen, filtriert, falls sich ein krystallinischer Niederschlag an Molybdänsäure gebildet hat, ab und reduziert mit dem elektrischen Strom. Die Flüssigkeit nimmt sofort eine grünliche Farbe

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² DAMMER's *Handbuch d. anorg. Chemie* 3, 595.

an, die nachher in intensives Blau umschlägt. Nach etwa 2—3 Stunden hat sich auf den Wänden der Schale und des Platinbleches, welches den Strom führt, ein krystallinischer Niederschlag gebildet. Nach Absaugen vor der Pumpe und Trocknen zwischen Fließpapier stellt der Körper ein krystallinisches, glänzendes, fast schwarzes Pulver dar, das, noch feiner pulverisiert, intensiv blau erscheint. Wird die Mutterlauge im Vakuum konzentriert, so kann man 2—3 mm große Krystalle erhalten.

Herr Dr. BARTALINI, welcher die Güte hatte, diese Krystalle zu untersuchen, beschreibt sie folgendermaßen: „Die Krystalle, welche beim ersten Anblick das Aussehen kleiner Kohlenstücke besitzen, zeigen bei einer genaueren Prüfung eine intensive Indigofarbe und metallische oberflächliche Reflexe, so daß man sie für Indigo- oder Anilinviolettstückchen nehmen würde. Ich habe nur ein einziges Individuum gefunden, mit welchem man einigermaßen zuverlässige Bestimmungen ausführen konnte. Die Resultate waren die folgenden: Obschon die Krystalle absolut undurchsichtig sind, wenn sie auch auf äußerst dünne Lamellen reduziert sind, so daß keine optische Prüfung möglich ist, so kann man doch mit einer gewissen Sicherheit behaupten, daß sie zu dem triklinischen System gehören. Bei dieser Annahme würden die folgenden Formen vorhanden sein:

$$\{001\}, \{010\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}, \{m\bar{n}p\}$$

und die Winkel

$$(001):(010) = 72^{\circ}.45',$$

$$(001):(110) = 64^{\circ}.47',$$

$$(001):(1\bar{1}0) = 81^{\circ}.7',$$

$$(010):(110) = 59^{\circ}.36',$$

$$(110):(1\bar{1}0) = 58^{\circ}.18'.$$

Die Fläche $(m\bar{n}p)$ befindet sich in der Zone $(1\bar{1}0:001)$ mit einem Winkel $(001):(m\bar{n}p) = 52\frac{1}{2}$ ca. Da alle diese Messungen wegen der Unvollkommenheit der Fläche ziemlich ungenau sind, so berechne ich nicht die Konstanten, in der Hoffnung, dies später mit einem besseren Material machen zu können.“

Die Krystalle sind in Wasser ziemlich leicht löslich und teilen der Lösung eine so intensive blaue Färbung mit, daß erstere auch in ganz dünnen Schichten undurchsichtig ist. Wenn man zu einer konzentrierten Lösung Chlorammonium hinzufügt, so beobachtet man nicht gleich eine Fällung, aber beim Stehen der Flüssigkeit scheidet sich das krystallinische Oxyd mit denselben Eigenschaften wie vorher und die Flüssigkeit bleibt nach wie vor intensiv blau gefärbt.

Die Substanz zeigte sich bei der Analyse chlorfrei und beim Erhitzen im Röhrchen entwich Wasser. Nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier an der Luft ergab sich beim Erhitzen mit Salpetersäure im Platintiegel folgendes Resultat:

0.4761 g Substanz gaben 0.4052 g Molybdänsäure als Rückstand, folglich:

Gefunden:	Berechnet für $\text{Mo}_3\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$:
Mo = 56.73 %	56.91 %

Die kryoskopischen Bestimmungen haben ergeben:

Konzentration:	Erniedrigung:	Gef. Molekulargewicht:
0.4580	0.018°	481
1.708	0.072°	447

Das berechnete Molekulargewicht für Mo_3O_8 ist 416. Das blaue Molybdänoxid krystallisiert also in dem triklinischen System und mit fünf Molekülen Wasser; die kryoskopischen Bestimmungen beweisen, daß sein Molekül in wässeriger Lösung weder in Ionen gespalten, noch polymerisiert ist.

Florenz, Laboratorium für pharm. Chemie des R. Istituto di Studi Superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1898.

Über neue dem Sesquioxyd entsprechende Vanadinverbindungen.

Von

A. PICCINI und N. BRIZZL¹

Die Herren LOCKE und EDWARDS haben im Juli dieses Jahres einen Aufsatz über die Verbindungen VX_3 veröffentlicht,² in welchem sie auch die Absicht aussprechen, ihre Versuche weiter zu führen. Seit langer Zeit waren in dem hiesigen Laboratorium über denselben Gegenstand ausgedehnte Versuche im Gange, welche nach Vereinbarung mit Herrn LOCKE, der die weitere Erforschung des Gebietes übernimmt, nach der gegenwärtigen Mitteilung nicht mehr fortgesetzt werden.

Wir beschreiben hier in den folgenden Seiten, das Vanadintrichlorid (welches der eine von uns schon im Jahre 1895 verkündigt hat),³ das Tribromid, das Trijodid und zwei Doppeloxalate.

Das Vanadintrichlorid und das Tribromid sind eigentlich schon von den beiden amerikanischen Forschern beschrieben worden, welche aber das Trijodid nicht darzustellen vermochten. Es sei uns jedoch erlaubt, auf das Chlorid und das Bromid zurückzukommen, da wir sie schon vor dem Erscheinen der erwähnten Arbeit dargestellt und vermittelst ganz anderer Methoden analysiert hatten und da wir besonders für das Chlorid, zum Zwecke einer Vergleichung desselben mit dem Chromchlorid, ein viel ausgedehnteres Studium gemacht hatten.

Vanadintrichlorid, $VCl_3 + 6H_2O$.

Um dieses Salz darzustellen, behandelt man wiederholt das Vanadinsäureanhydrid mit konz. Salzsäure unter Umrühren und Er-

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² *Amer. Chem. Journ.* 20, 594.

³ PICCINI, *Z. anorg. Chem.* 11, 107.

wärmen auf dem Wasserbad, indem man, um die Lösung zu beschleunigen, etwas Oxalsäure hinzufügen kann. Wenn das Vanadinsäureanhydrid von niederen Oxyden frei ist und nicht geglüht war, kann man durch Salzsäure allein ziemlich leicht eine vollständige Lösung erhalten.

Die Flüssigkeit enthält alsdann das Vanadin fast oder ganz in der Form VX_4 und wird nun durch einen elektrischen Strom zu VX_3 reduziert, indem man als positives Elektrod ein Kohlenstäbchen, als negatives ein Platinblech und als Diaphragma einen mit Salzsäure gefüllten Thoncylinder anwendet. Beim Durchgehen des Stromes beobachtete man in der Flüssigkeit, je nach der vorhandenen Salzsäuremenge, verschiedene Farbeänderungen. Die Endfarbe ist grün, wenn die Flüssigkeit sehr sauer war; braun-gelb, wenn sie wenig sauer war, und wenn endlich die Lösung fast oder ganz neutral war, bildet sich ein grünlicher Niederschlag. Es ist zweckmäßig, eine stark saure Lösung anzuwenden und den Strom erst zu unterbrechen, wenn die Flüssigkeit rein grün geworden ist und die Reaktionen des Vanadinsesquioxids deutlich giebt.

Die grüne Lösung wird, nöthigenfalls konzentriert, mit Eis und Kochsalz abgekühlt und mit einem Strom Chlorwasserstoffgas gesättigt. Man erhält somit einen reichlichen, krystallinischen, grün gefärbten Niederschlag, der vor der Pumpe auf einem Asbestfilter gesammelt wird, während das Filtrat wieder konzentriert und von neuem mit Salzsäure behandelt wird.

Das so in zwei Malen erhaltene Chlorid wird auf eine Thonplatte gestrichen, das trockene Pulver in sehr wenig Wasser gelöst und die entstandene, mit Eis und Kochsalz abgekühlte Lösung wieder mit Salzsäuregas gefällt. Der krystallinische Niederschlag, nachdem er, wie oben gesagt wurde, gesammelt und auf Kalk getrocknet ist, stellt das hydrierte Vanadintrichlorid dar.

Das so erhaltene krystallinische Pulver ist pistaziengrün gefärbt, und, an die Luft gestellt, zerfließt es zu einer braun-gelben Flüssigkeit; seine konzentrierten Lösungen sind ebenfalls braun-gelb gefärbt, die verdünnteren mehr oder weniger hellgelb, wenn man aber keinen Zutritt von Luft, die sie mehr oder minder rasch unter Blaufärbung oxydiert, zulässt. Wenn man konzentrierte Salzsäure hinzufügt, verschwindet die braune oder gelbe Färbung, um einer grünen Platz zu machen. Dies beweist, daß die wässerigen Lösungen dieser Substanz stark hydrolytisch gespalten sind. Die sauren oder neutralen wässerigen Lösungen, wenn sie in einem mit Kohlensäure

gefüllten abgeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt werden, behalten selbst monatelang die ursprüngliche Farbe, welches auch ihre Konzentration sein mag. Das feste Vanadintrichlorid bleibt in mit Kalk getrockneter Luft auch für lange Zeit ganz unverändert und löst sich sehr leicht im Alkohol mit grüner Farbe auf.

Die Lösungen von Vanadintrichlorid haben sehr energische reduzierende Eigenschaften; mit den Ätzalkalien liefern sie einen flockigen grünen Niederschlag, welcher dann durch Sauerstoffabsorption braun wird; mit Silbernitrat geben sie einen grauen Niederschlag, welcher aus einer Mischung von Chlorsilber und metallischem Silber besteht, die filtrierte Flüssigkeit ist durch das gebildete Bioxydsalz blau gefärbt.

Bei der Bestimmung des Chlors in dieser Verbindung ist es nötig, entweder vorher zu oxydieren oder das Vanadin durch Ammoniak oder besser durch Baryumkarbonat zu trennen.¹ Bei Anwendung des ersteren Körpers bildet sich durch die oxydierende Wirkung der Luft eine kleine Menge Vanadinsäure, welche dann je nach den Verhältnissen mehr oder weniger vom Chlorsilber als Silbervanadat mitgerissen wird. Das Vanadintrichlorid verliert nur einen kleinen Teil seines Krystallwassers, wenn man es für längere Zeit auf Schwefelsäure stehen läßt. In der That 0.6200 g Substanz verloren in 9 Tagen bei einer Temperatur von 27—29° bloß 0.0130 g Wasser, d. h. 2.1% (berechnet für $\text{VCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 40.67\%$). Beim Erhitzen auf 100° verliert das Salz viel Wasser, aber man kann dasselbe nicht vollständig austreiben, ohne das Salz zu zersetzen. Um das Wasser zu bestimmen, muß man folglich die Substanz mit trockenem Natriumkarbonat erhitzen und das Wasser in Bimssteinschwefelsäureröhren fangen.

- I. 0.6776 g Substanz gaben 0.2779 g Wasser.
 II. 0.5786 g „ „ 0.9419 g Silberchlorid.
 III. 0.7056 g „ „ 1.1456 g „ „
 IV. 0.7233 g „ „ entfärbten 53.6 ccm und 27.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung.²

Berechnet für $\text{VCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
V	= 51.0	19.23	—	—	—	a) 18.89 b) 19.10
Cl_3	= 106.5	40.10	—	40.23	40.10	—
$6\text{H}_2\text{O}$	= 108.0	40.67	41.01	—	—	—
	265.5	100.00				

¹ PICCINI, *Z. anorg. Chem.* **13**, 442.

² *Z. anorg. Chem.* **13**, 445.

Das Vanadin vermag folglich ein hydriertes Chlorid zu geben, dessen Zusammensetzung derjenigen der beiden Chromchloride entspricht. Wir konnten nicht feststellen, ob das Vanadin, gleich dem Chrom, zwei Chloride von derselben Zusammensetzung, aber von verschiedener Farbe zu geben vermag. Die Beobachtung, daß die Lösungen des Vanadintrichlorids bei Luftabschluß auf unbestimmte Dauer ihre Farbe behalten, würde sogar darauf hindeuten, daß das Vanadintrichlorid nur in einer Modifikation existiert, welche den Reaktionen nach der violetten Modifikation des Chromchlorids entsprechen würde. In der That, wird eine Lösung des Chlorids (des Chromids oder des Jodids) mit Thallo-sulfat behandelt, so erhält man einen Niederschlag von Thallochlorid (Bromid, Jodid) und in der filtrierten, an der Luft oder mit verdünnter Salpetersäure oxydierten Flüssigkeit bringt Silbernitrat nur eine schwache Fällung hervor (im Falle des Jodids nur eine leichte Trübung), die von der in der Lösung zurückgebliebenen Thallohalogenverbindung herrührt. Das kryoskopische Verhalten der Lösungen von Vanadintrichlorid stimmt vollkommen mit dem chemischen Verhalten überein.

In der That:

Wasserfreie Substanz in 100 Teilen Wasser	Erniedrigung Grad	Erniedrigungs- koeffizient
0.2987	0.180	0.5026
0.4977	0.280	0.5625
0.9887	0.550	0.5562
2.2164	1.225	0.5226
4.0967	2.425	0.5919

Vor einigen Jahren hat Herr Dr. MARCHETTI¹ die Lösungen der beiden Chromchloride, des grünen und des violetten, kryoskopisch untersucht und fand bei Anwendung von Lösungen, die mit den wasserigen annähernd gleich konzentriert waren, für das erstere einen Erniedrigungskoeffizient zwischen 0.2953 und 0.2759 und für das zweite einen solchen zwischen 0.4164 und 0.4317. Es unterliegt folglich keinem Zweifel, daß das Vanadintrichlorid nicht dem grünen, sondern dem violetten Chromchlorid entspricht; es würde sich nur in einem Zustande von größerer hydrolytischer resp. elektrolytischer Dissoziation befinden.

¹ Gazz. Chim. Ital. 23 (b), 377.

Vanadintribromid, $VBr_3 + 6H_2O$.

Das Vanadintribromid ist wie das Chlorid in Bromwasserstoffsäure weit weniger löslich als in Wasser; folglich kann man es in ähnlicher Weise wie das Chlorid erhalten. Einfacher und weniger kostspielig ist der folgende Prozeß: Man löst Vanadintrioxyd in konzentrierter Bromwasserstoffsäure, verjagt das Brom und reduziert mit dem elektrischen Strom in demselben Apparat, der für das Chlorid angewandt wurde. Zu der reduzierten und grün gewordenen Lösung, die nötigenfalls auch konzentriert wird, fügt man starke Bromwasserstoffsäure hinzu und läßt im Exiccator über Kalk und Schwefelsäure krystallisieren.

Das Vanadintribromid ist ein grünes, hygroskopisches, krystallinisches Pulver. Seine wässerigen Lösungen haben eine Farbe, welche je nach der Konzentration vom Braun zum Gelb variiert; sauren Lösungen sind grün, aber in Berührung mit der Luft werden sie allmählich blau.

Die alkoholischen Lösungen sind grün. Aus den wässerigen Lösungen fällt das Thalliosulfat das Brom ab, von welchem nur noch sehr wenig in Lösung bleibt, als der geringen Löslichkeit des Vanadintribromids entspricht.

Für die Analyse dieser Verbindung wurden verschiedene Methoden, welche auf Kalk getrocknet waren, angewandt. In einer Portion wurde das Vanadin und das Brom bestimmt, indem man sie mittelst Baryumkarbonat trennte; eine zweite Portion wurde behufs Bestimmung des Vanadins mit Schwefelsäure bis zur völligen Austreibung des Bromwasserstoffes erhitzt, dann mit Permanganat oxydiert, um das Vanadinsesquioxyd in Vanadinsäure überzuführen, welche schließlich durch schweflige Säure reduziert und mit $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung bestimmt wurde.

I. 0.4890 g Substanz enthielt so viel Vanadin, das, in Bioxyd umgewandelt, 11.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung entfärbte und außerdem 0.691 g Bromsilber.

II. 0.8104 g Substanz, mit Schwefelsäure behandelt, entfärbten 20.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung.

Berechnet für $VBr_3 \cdot 6H_2O$:

Gefunden:

V	= 51	12.78
Br_3	= 240	60.15
$6H_2O$	= 108	27.07

I.	II.
12.30	12.71
60.81	—
—	—

399	100.00
-----	--------

Vanadintrijodid, $VJ_3 \cdot 6H_2O$.

Den Herren LOCKE und EDWARDS ist die Darstellung dieser Verbindung nicht gelungen; das Verfahren, welches ihnen bei der Herstellung des Clorids und des Bromids gute Dienste geleistet hat,¹ versagte in diesem Falle. Wir haben die Verbindung erhalten durch Lösen des Vanadinsäureanhydrids in Jodwasserstoffsäure und Reduktion der konzentrierten Lösung durch ein elektrisches Element, indem wir, wie gewöhnlich, ein Kohlenstäbchen als positive Elektrode anwendeten. Nach der vollständigen Reduktion, d. h. wenn die Flüssigkeit die Reaktionen des Vanadinsesquioxids deutlich zeigte, wurde rauchende Jodwasserstoffsäure hinzugegeben und dann auf Kalk und Schwefelsäure im Exsiccator verdampfen lassen. Läßt man diesen Exsiccator einige Zeit im Eis, so bilden sich kleine nadelförmige Krystalle, welche die oben angegebene Zusammensetzung besitzen.

Damit die ganze Operation gut gelinge, ist es nötig, eine sehr konzentrierte und durch Jodwasserstoffsäure stark saure Lösung zu erhalten und dieselbe nahe dem Nullpunkt abzukühlen. Übrigens kann man auch das Trijodid in krystallinischem Zustand durch Erhitzen der Lösung mittels Jodwasserstoffgas erhalten. Die grünen Krystalle des Vanadintrijodids sind zerfließlich und verwandeln sich an der Luft in eine braune Flüssigkeit. Sie lösen sich auch in Alkohol. Die wässerigen Lösungen des Trijodids geben mit Thalliumsulfat einen Niederschlag von Jodthallium, die filtrierte Flüssigkeit giebt mit Silbernitrat nur eine leichte Trübung.

0.5493 g Substanz, mit Baryumkarbonat behandelt, gaben soviel Vanadintrijodid, um 10.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung zu entfärben und außerdem 0.147 g Jodsilber.

Bezieht man dieses Resultat auf 100 Teile, so hat man:

Berechnet für $VJ_3 \cdot 6H_2O$:		Gefunden:
V	= 51	9.44
J_3	= 381	70.56
$6H_2O$	= 108	20.00
<hr/>		—
540	100.00	

Wenn die Verdampfung nicht bei niedriger, sondern bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, so erhält man einen braunen

¹ l. c. S. 601.

Rückstand, dessen Verhalten beim Erhitzen eine genaue Untersuchung verdienen würde.

Das Vanadin giebt in der Verbindungsform VX_3 hydrierte und krystallisierte Halogenverbindungen, welche in der Zusammensetzung und vielleicht auch in der Krystallform¹ den entsprechenden Verbindungen des Titans, des Chroms und des Eisens ähnlich sind: was sich leicht voraussehen liefs, nachdem bewiesen wurde, dafs das schwefelsaure Vanadinsesquioxyd Alaune geben kann.

Ammoniumvanadinoxalat, $V(C_2O_4)_3(NH_4)_3 + 3H_2O$.

Um die Analogien zwischen Vanadin und Chrom in der Verbindungsform RX_3 zu vermehren haben wir es für zweckmäfsig gehalten, die Darstellung der Oxalsäureverbindungen zu versuchen, welche für das Chrom so wichtig sind.

Eine Lösung von Oxalsäure reduziert und löst, wie bekannt, das Vanadinsäureanhydrid besonders in der Wärme unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäureanhydrid. Die blaue Flüssigkeit sollte das Oxalat des Vanadinbioxyds enthalten, aber wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur krystallisieren läfst, so scheidet sich zuerst die überschüssige Oxalsäure ab und dann bleibt eine intensiv blaugefärbte syrupöse Flüssigkeit zurück, die, auf Schwefelsäure gestellt, zu einem Firniss eintrocknet. Die oxalsaure Lösung ändert nach der Reduktion durch einen elektrischen Strom ihre Farbe, da das Bioxyd zu Sesquioxyd reduziert wird; setzt man nun jetzt Alkalioxalate hinzu und läfst krystallisieren, so erhält man die doppelten Oxalate.

Zur Darstellung der Ammoniumverbindung wurde folgendermafsen verfahren: 4 g Vanadinsäureanhydrid wurden in 30 ccm Wasser suspendiert und zu der Flüssigkeit in kleinen Portionen 8 g krystallisierte Oxalsäure hinzugefügt, indem man gegen das Ende etwas erwärmt, um die Lösung vollständig zu machen und das Kohlensäureanhydrid zu verjagen. Die blaue Flüssigkeit wird durch den elektrischen Strom unter Anwendung von Platinelektroden und eines mit Oxalsäurelösung gefüllten Thoncyinders als Diaphragma reduziert. Nach einer gewissen Zeit ist die Lösung vollkommen reduziert und zeigt deutlich die Reaktionen des Vanadinsesquioxys; ihre Farbe ist braun und ebenfalls braun ist der Niederschlag, welcher sich in ihr suspendirt befindet. Zu dieser Flüssigkeit fügt

¹ LOCKE und EDWARDS, l. c. S. 600.

man 9 g Ammonoxalat und 10 ccm Wasser hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad. Die braune Lösung wird nach und nach smaragdgrün und der Niederschlag löst sich unter Ammoniakentwicklung vollkommen auf, was darauf hindeutet, daß sich bei der Reduktion ein basisches Salz durch Überführung von Hydroxylionen gebildet hat. Die abfiltrierte Flüssigkeit wurde im Vakuum abgedampft und gab grüne tafelförmige Krystalle, welche, wenn sie aus gewissen Richtungen beobachtet werden, blau erscheinen. Diese Krystalle gehören zum monoklinischen System, sind an der Luft beständig, löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Die wässrigen Lösungen dieses Salzes sind grün gefärbt, fallen mit Ammoniak und Chlorcalcium gleich und vollständig und besitzen stark reduzierende Eigenschaften.

Die quantitative Analyse der Verbindung wurde folgendermaßen ausgeführt: Die Oxalsäure und das Vanadin wurden in derselben Portion Substanz bestimmt, indem man sie in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser löste und soviel $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung hinzufügte, daß die Lösung entfärbt wurde und dann leicht rosa gefärbt blieb; die so erhaltene Flüssigkeit wurde mit schwefliger Säure behandelt und nach Verjagen des Überschusses wieder mit $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung titriert. Man erhielt somit durch die erste Bestimmung die Gesamtmenge des Vanadins und der Oxalsäure, durch die zweite das Vanadinbioxyd, und nach der Verdoppelung dieses Wertes und Abziehen vom ersteren die Oxalsäure. Es ist zu bemerken, daß, während man gewöhnlich die Bestimmung der Oxalsäure durch Permanganat nur in der Wärme ausführen muß, in diesem Falle die Oxydation auch in der Kälte ganz gut vor sich geht, weil das gebildete Vanadinbioxyd als Sauerstoffüberträger fungiert, so daß man in einer einzigen Portion Substanz mit Eleganz und Schärfe die Oxalsäure und das Vanadin nebeneinander bestimmen kann. Um aber genaue Zahlen zu erhalten, ist es notwendig verdünnte Lösungen anzuwenden, weil bei Gegenwart von größeren Mengen Manganosalz in konzentrierter Lösung der Punkt, an dem die Umwandlung alles Vanadinbioxyds in Vanadinsäure vollendet ist, sich nicht leicht treffen läßt, auch wenn man, nach den Vorschriften von GIBBS,¹ bei 80° arbeitet.

Das Ammoniak wurde durch Kali ausgetrieben, in Salzsäure aufgefangen, dann in Platinsalmiak umgewandelt und endlich durch

¹ *Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences* 1885, 52.

Wägen das Platin ermittelt. Das Wasser wurde aus dem Gewichtsverlust bei 100° berechnet. In einem Fall wurde der bei 100° erhaltene Rückstand, welcher vollkommen grün aussah, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und wie gewöhnlich mit Kaliumpermanganat behandelt, um die Oxalsäure und das Vanadin zu bestimmen.

Es war somit bewiesen, daß die Verbindung bei 100° keine Veränderung erleidet. In einem anderen Fall wurde der Rückstand calciniert, mit Salpetersäure behandelt und dann als Vanadinsäureanhydrid gewogen; der so erhaltene Wert wurde kontrolliert, indem man das Vanadinsäureanhydrid in schweflige Säure enthaltende Schwefelsäure löste, den Überschufs der ersteren verjagte und das entstandene Vanadinbioxyd durch Permanganat bestimmte. Die in dieser Weise erhaltenen Zahlen stimmten unter einander überein, was bewies, daß in der Verbindung keine andere fixe Substanz aufser dem Vanadinsesquioxid enthalten war. Alle Analysen wurden mit mehrfach aus Wasser umkrystallisiertem Material ausgeführt.

I. 0.5353 g Substanz entfärbten insgesamt 102.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung; das Vanadinbioxyd verbrauchte nachher 12.9 ccm derselben Lösung.

II. 0.7332 g Substanz verloren bei 100° 0.0930 g und gaben 0.1582 g Vanadinsäureanhydrid, welches so viel VO_3 gab, daß 17.6 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung entfärbt wurden.

III. 0.7776 g Substanz verloren bei 100° 0.0970 g; der Rückstand reduzierte 148.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung, das Vanadinbioxyd 18.3 ccm.

VI. 0.8125 g Substanz entfärbten 154.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung, das Vanadinbioxyd 19.6 ccm.

V. 0.8236 g Substanz gaben 0.5721 g Platin.

Daraus erhält man:

Berechnet:				Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.	
V	= 51	12.05	12.39	a) 12.09	b) 12.24	12.00	12.30	—
3NH ₄	= 54	12.77	—	—	—	—	—	12.85
3(C ₂ O ₄)	= 264	62.41	63.04	—	—	63.48	62.55	—
3H ₂ O	= 54	12.77	—	12.68	—	12.47	—	—
<hr/>								
V(C ₂ O ₄) ₃ (NH ₄) ₃ + 3H ₂ O	= 423	100.00.						

Kaliumvanadinoxalat, $\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Diese Verbindung wird in ganz gleicher Weise wie die soeben beschriebene dargestellt. Die Mengen der bei jeder Darstellung angewandten Substanzen sind die folgenden: 5 g Vanadinsäureanhydrid, 10 g Oxalsäure und 15 g Kaliumoxalat. Das Salz scheidet sich aus

Die Lösung in schönen grünen monoklinen Krystallen ab, die denjenigen des Ammonsalzes ähnlich scheinen. Es ist in Wasser löslich, unlöslich dagegen in Alkohol. Die wässerigen Lösungen fallen mit Ammoniak und Chlorcalcium sofort und vollständig aus. Das Pulver zerriebenen Krystalle ist wie jenes des Ammoniums Salzes grün; bei 100° erhitzt verliert es das ganze Wasser, es bleibt aber noch an und vollkommen in Wasser löslich.

Die Analyse dieser Substanz wurde nach denselben Methoden ausgeführt, welche für die Analyse der Ammoniumverbindung angewandt wurden.

I. 0.9255 g Substanz entfärbten 152 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung Vanadinbioxyd 19.4 ccm.

II. 0.3022 g Substanz wurden calciniert, der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt und das darin enthaltende Vanadin in Bioxyd umgewandelt, welches 10.62 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung entfärbte.

III. 0.6770 g Substanz, wie oben behandelt, verbrauchten 14.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung.

IV. 0.8462 g Substanz verloren bei 100° 0.0934 g.

V. 1.2278 g „ „ „ 100° 0.1290 g.

Daraus erhält man:

Berechnet:

Gefunden:

			I.	II.	III.	IV.	V.
V	— 51	10.49	10.69	10.79	10.62	—	—
K ₂	= 117	24.08	—	—	—	—	—
(C ₂ O ₄) ₃	= 264	54.32	53.81	—	—	—	—
3H ₂ O	= 54	11.11	—	—	—	11.38	10.50
V(C ₂ O ₄) ₃ K ₃ + 3H ₂ O	= 486	100.00.					

Bei der Darstellung dieser Salze muß man einen Überschufs Oxalsäure vermeiden, sonst scheiden sich das Ammonium und Kalium als saure Oxalate aus.

Es ist bekannt, daß das Chrom die doppelten Oxalate $(C_2O_4)_3(NH_4)_3 + 3H_2O$; $Cr(C_2O_4)_3K_3 + 3H_2O$ zu geben vermag, welche ebenfalls in dem monoklinischen System krystallisieren;¹ sie sind demnach den soeben beschriebenen Vanadinoxalaten entsprechend zusammengesetzt und aller Wahrscheinlichkeit nach mit ihnen isomorph. Während aber die Oxalate des Vanadins und der Alkalien wie Doppelsalze verhalten, zeigen jene des Chroms die Eigenschaften von komplexen Salzen, d. h. sie sind wahre Chromoxalate. In der That, das Ammoniak fällt aus ihnen das Chrom nicht ab,

¹ BELLESTEIN'S *Handbuch der org. Chemie* (3. Aufl.), S. 643.

so wie auch das Chlorcalcium nur mit äusserst grosser Langsamkeit die Oxalsäure fällt. Das Vanadin verhält sich also in den doppelten Oxalaten wie in den doppelten Sulfocyanaten.¹

Weinsäure verhindert die Fällung des Vanadinesquioxids mittels Kalilauge. Vanadinesquioxidhydrat löst sich leicht in kochender Weinsteinlösung; aber es ist uns nicht gelungen, aus dieser so wenig haltbaren Lösung eine krystallisierte Verbindung zu erhalten. Die Lösung schmeckt herb und sauer; in kleinen Dosen bringt sie Erbrechen hervor, in stärkeren Dosen erzeugt sie Vergiftungserscheinungen, die mit Tod endigen können.

Fassen wir zusammen, was über die Verbindungen VX_3 in diesem Laboratorium festgestellt worden ist, so können wir sagen, dass das Vanadin in der Verbindungsform VX_3 eine grosse Analogie mit dem Chrom zeigt, welche sich in den Alaunen, in den Trihalogenverbindungen, in den Sulfocyanaten in den doppelten Oxalaten u. s. w. kennzeichnet. In Bezug auf die Trihalogenverbindungen muss bemerkt werden, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, die dem grünen Chromchlorid entsprechenden Verbindungen darzustellen und dass die Sulfocyanate und die Oxalate doppelte Salze darstellen, während die entsprechenden Chromverbindungen sich vielmehr wie komplexe Salze verhalten.

¹ Cioci, *Z. anorg. Chem.* 19, 308.

Florenz, Laborat. für pharmac. Chemie des R. Istituto di Studi Superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1898.

Salze der Pyropervanadinsäure und die Konstitution der übersauren Salze.

Von

P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY.

Unsere Studien über die chemische Natur der Übersäuren und salzartigen Verbindungen, welche sie mit den Metallhyperoxyden, fortsetzend, beabsichtigen wir in den Cyclus unserer Untersuchungen die Stickstoffgruppe einzuschließen, für welche die höchste Oxidationsstufe bekannt ist und die Zusammensetzung des Silberes derselben durch MULDER¹ und SULC² neuerdings festgestellt. Da aber unsere früheren Erfahrungen uns gelehrt haben, daß aus typischen Elementen entstandenen Übersäuren verhältnissig starke Säuren sind, weshalb sie sich entweder garnicht mit Metallhyperoxyden verbinden, oder mit denselben unbeständige, salzartige Verbindungen geben, so wandten wir uns zur Untersuchung der Salze der Übervanadinsäure.

Die Salze der Übervanadinsäure der Formel RVO_4 wurden von SCHEUER³ nach PÉCHARD's Methode erhalten und eingehend untersucht.

Unser Zweck bestand darin, zu bestimmen, ob die Übervanadinsäure mit Metallhyperoxyden salzartige Verbindungen, gleich den anderen Übersäuren, bilden kann, oder nicht. Wie weiter zu sehen sein wird, haben die Resultate unserer Untersuchungen ergeben, daß die Übervanadinsäure in dieser Hinsicht keine Ausnahme bildet und, anderen Übersäuren analog, mehr oder weniger unbeständige Verbindungen mit den Metallhyperoxyden liefert.

¹ MULDER, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*. 15, 1; 16, 57; 17, 129.

² SULC, *Z. anorg. Chem.* 12, 89 und 180.

³ *Z. anorg. Chem.* 16, 284.

Aus den Verbindungen der Übervanadinsäure mit den Metallhyperoxyden erwiesen sich als besonders beständig — das Ammonium- und Kaliumsalz, zu deren Beschreibung wir jetzt übergehen.

Das Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{O}_{11}$,

wurde folgendermaßen dargestellt. Das Ammoniummetavanadat wurde in einer wässrigen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd gelöst und zu dieser Lösung wässrige Lösung von NH_3 so lange zugesetzt, bis die Flüssigkeit einen deutlich ammoniakalischen Geruch erhielt; dabei nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an. Beim Zusetzen von Alkohol fängt aus der Lösung eine feine, krystallinische Masse herauszufallen an, welche sich bald auf den Boden des Gefäßes niedersetzt. Nachdem man dieselbe filtriert und zuerst mit Alkohol, dann mit Äther auswäscht, erhält man ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches aus Prismen rhombischen Systems besteht.

Dieses Salz entbehrt in trockenem Zustande des ammoniakalischen Geruches, in wässriger Lösung hingegen tritt dieser Geruch deutlich hervor, was auf eine hydrolytische Dissoziation hindeutet; in trockenem Zustande kann sich dieses Salz einige Stunden lang ohne Veränderung erhalten, alsdann aber fängt es sich langsam zu zersetzen an, wobei es Sauerstoff verliert; bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure entwickelt es ozonierten Sauerstoff, bei verdünnter aber entsteht Wasserstoffhyperoxyd.

Dieses Salz wurde analysiert, wobei das Ammoniak, das Vanadium in Form von V_2O_5 bestimmt wurde und aktiver Sauerstoff, letzterer gasometrisch mittels Zersetzung entweder durch Schwefel- oder Essigsäure.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. Genommen wurden 0.3265 g des Salzes.
 Aktiver Sauerstoff gefunden 43.1 ccm (zu 0° und 760 mm Luftdruck reduziert) oder 0.061653 g Sauerstoff = 18.8 %.
 NH_3 erhalten 0.064 g oder 19.8 %.
2. Genommen wurden 0.8612 g des Salzes.
 Aktiver Sauerstoff gefunden 47.5 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert) oder 0.067925 g Sauerstoff = 18.8 %.
 NH_3 gefunden 0.0714 g oder 19.76 %.
3. Genommen wurden 0.3165 g des Salzes.
 Aktiver Sauerstoff gefunden 41.4 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert) = 0.059202 g = 18.7 %.
 V_2O_5 gefunden 0.1675 g oder 52.35 %.

4. Genommen 0.4135 g des Salzes zur Bestimmung von Sauerstoff (aktiver) und V_2O_5 .

Aktiver Sauerstoff gefunden 54 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert)
 $= 0.07722 \text{ g} = 18.63 \%$.

V_2O_5 gefunden 0.2252 g oder 52.18 %.

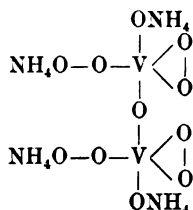
Zur Bestimmung von NH_3 genommen 0.449 g.

NH_3 gefunden 0.08755 g oder 19.5 %.

Aus den angegebenen Analysen ist zu ersehen, daß das Ver-
 hältnis zwischen NH_3 , dem aktiven Sauerstoff, und $V_2O_5 =$
 $H_3:4O:1V_2O_5$ ist, also ist die empirische Zusammensetzung
 der Substanz: $(NH_4)_4V_2O_{11}$, wobei aus 11 Atomen Sauerstoff vier
 aktiv sind:

Theoretisch berechnet für $(NH_4)_4V_2O_{11}$:	Gefunden:			
O (aktiver) 18.3 %	18.8	18.8	18.7	18.63 %
NH_3 19.43 „	19.8	19.76	—	19.5 „
V_2O_5 52.0 „	—	—	52.35	52.18 „

Da bei der Einwirkung auf das Ammoniummetavanadat von
 Wasserstoffhyperoxyd sich das Ammoniumsalz der Übervanadinsäure
 bildet, so müssen also aus den 4 Atomen des aktiven Sauerstoffes
 jedes Salzes 2 Atome zu V_2O_5 abgetragen werden, da sie zur
 Bildung der Übervanadinsäure unentbehrlich sind. Also bleiben
 4 NH_3 2 Atome aktiven Sauerstoffes, und deshalb muß eine
 Molekel des von uns erhaltenen Salzes eine Verbindung zweier
 Übervanadinsäure mit zwei Molekeln Ammoniumhyperoxyds
 darstellen. Folgende Formel drückt
 diese Verhältnisse am deutlichsten aus:



Also ist dieses Salz ein Derivat der Pyropervanadinsäure,
 welche sich bei gewöhnlicher Temperatur bildet. Es scheint uns,
 daß eine solche Formel mit einer symmetrischen Lage der Ammo-
 niumhyperoxydreste wahrscheinlicher ist, da erstens die Pyroper-

vanadinsäure sich aus 2 Molekeln Metapervanadinsäure bildet, zweitens, wenn man angiebt, daß beide Ammoniumhyperoxydreste sich bei einem Vanadium befinden, so ist es möglich, daß es solch ein Salz giebt, in welchem auch das andere Vanadiumatom mit dem Ammoniumhyperoxydreste verbunden ist. Dabei aber ergab der Versuch negative Resultate: das bei niedriger Temperatur erhaltene Salz erwies sich derselben Zusammensetzung, wie von das oben beschriebene.

Für das vorhandene Salz schlossen wir vollständig die Möglichkeit solch einer Formel aus, in welcher beide Vanadiumatome unmittelbar mit einander verbunden seien; beim Besprechen des Kaliumsalzes werden wir auf die Gründe zurückkommen, welche zu Gunsten der Verbindung dieser Atome durch Sauerstoff sprechen.

Bei der Einwirkung auf die Lösung des Ammoniumsalzes der BaCl_2 -Lösung erhielten wir einen in Wasser unlöslichen Niederschlag von unbestimmter Zusammensetzung, welcher Baryum, als auch Ammoniak enthielt.

Bei der Einwirkung der AgNO_3 -Lösung auf das Ammoniumsalz erhält man einen gelben, unlöslichen Niederschlag, welcher sich schon bei niedriger Temperatur unter Sauerstoffentwicklung zersetzt.

Das Kaliumsalz, $3\text{K}_2\text{O}_2\text{VO}_4 + 2\text{KVO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,

Um das Kaliumsalz der angegebenen Zusammensetzung zu erhalten, bereiteten wir zuerst das Kalumpervanadat nach A. SCHEUER'S Methode.

Zur gesättigten wässerigen Lösung dieses Salzes wurde allmählig die wässerige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd und Kalilauge (letztere im Verhältnisse auf $1\text{KVO}_4 - 3\text{KOH}$) so lange zugegossen, bis die Flüssigkeit sich gelb färbte; nach einiger Zeit, in Abhängigkeit von der Menge des Wasserstoffhyperoxydes und Konzentration, fingen gelbe Krystalle auszufallen an; wenn ein großer Überschufs von Wasserstoffhyperoxyd zugesetzt wurde, so ging die Flüssigkeit aus dem Blendendgelben ins Blassgelbe über und dann fielen die Krystalle weit später aus — nur nach 24 Stunden und sogar noch später; bei stark verdünnter Flüssigkeit erhielten wir dieselben gelben Krystalle, indem wir dieselbe im Wasserbade langsam verdunsten ließen und danach eine geringe Menge wässriger Lösung von Wasserstoffhyperoxyd hinzufügten.

Diese Krystalle sind sehr beständig und erhalten sich lange Zeit ohne Veränderung; sie lösen sich schwer im Wasser, denn

19° lösen sich in 100 g nur 0.855 g Salz. Die wässrige Lösung des Salzes entwickelt beim Erwärmen Sauerstoff. Zur konzentrierten und verdünnten H_2SO_4 verhält sich dieses Salz wie ein Ammoniumsalz. Das Kaliumsalz krystallisiert sich in Prismen des rhombischen Systems. Dessen Analyse ergab folgende Resultate:

1. Genommen 0.1807 g des Salzes zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes.

Aktiver Sauerstoff gefunden 19.7 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert)
oder 0.028171 g = 15.58 %.

Genommen zur Bestimmung K_2O und V_2O_5 0.3823 g des Salzes.

Gefunden V_2O_5 0.1684 g oder 43.97 %.

Gefunden K_2SO_4 0.2595 g oder K_2O 36.66 %.

2. Genommen 0.4277 g des Salzes.

Aktiver Sauerstoff gefunden 45.4 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert)
= 0.064922 g = 15.17 %.

V_2O_5 gefunden 0.1887 g = 44.11 %.

K_2SO_4 gefunden 0.2900 g oder K_2O 36.62 %.

3. Genommen 0.3232 g.

Aktiver Sauerstoff gefunden 34.08 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert)
= 0.0487264 g = 15.07 %.

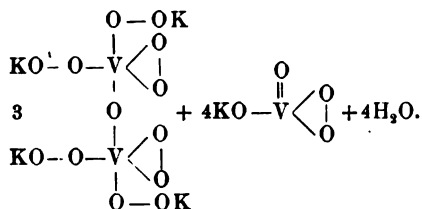
Wie aus der angegebenen Analyse zu ersehen ist, existiert zwischen K_2O , V_2O_5 und dem aktiven Sauerstoffe folgendes Verhältnis: $K_2O : 5V_2O_5 : 19O$, also ist die empirische Zusammensetzung $16V_{10}O_{52} + 4H_2O$ oder $K_8V_5O_{26} + 2H_2O$.

theoretisch berechnet für $K_8V_5O_{26} + 2H_2O$:

Gefunden:

O (aktiver)	14.91 %	15.58	15.17	15.07 %
V_2O_5	44.65 „	43.97	44.11	—
K_2O	36.89 „	36.66	36.62	—

Das Verhältnis von K_2O zu V_2O_5 (8:5) zeigt, daß hier außer der einbasischen Übertanadinsäure sich auch noch eine zweibasische befindet. Wenn wir 4 Molekel des Kaliumpervanadat KVO_4 abziehen, so bleiben $3V_2O_5$ und $6K_2O$; verteilt man also zwischen denselben den aktiven Sauerstoff, so muß diesem Salze folgende Zusammensetzung zugeschrieben werden:



Wie man aus dem ersten Teile dieser Formel sehen kann, erscheint dieses Salz, gleich dem ammoniakalischen als Pyropervanadinsäure, in welcher 3 Atome Wasserstoff der Hydroxylgruppen durch Kaliumhyperoxyde (KO) und ein Atom durch K ersetzt sind.

Indem wir für das vorliegende Salz die angegebene Formel annehmen setzen wir voraus, daß man aus diesem Salz ein anderes erhalten kann, welches eine Verbindung von Kaliumhyperoxyd mit Pyropervanadinsäure darstellt. Zur Lösung dieser Frage und zur Bekräftigung der Formel, welche wir angegeben haben, bemühten wir uns aus diesem Salze solch eins zu erhalten, in welchem alle Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Kaliumhyperoxydreste (KO) ersetzt wären. Zu diesem Zwecke wurde das Salz $3K_2O_3VO_4 + 2KVO_4 + 2H_2O$ in Wasserstoffhyperoxyd unter Zusetzen von KOH (im Verhältnisse von $3K_2O_3VO_4 + 2KVO_4 + 2H_2O - 4-5 KOH$) gelöst; nachdem wurde die Lösung bis 0° abgekühlt und so lange Wasserstoffhyperoxyd zugegossen, bis die Lösung schmutzig-grün wurde; sobald weiteres Zusetzen von Wasserstoffhyperoxyd keine Farbeveränderung mehr hervorrief, fällten wir die Lösung mit abgekühltem Alkohol (wovon nicht über 2 Volumen zugesetzt wurden). Dabei setzte sich ein flockiger Niederschlag mit schmutzig-grünem Schimmer ab. Dieser Niederschlag wurde auf einem abgekühlten Trichter abgesogen, mit kaltem Alkohol, danach mit Äther durchgewaschen und auf eine abgekühlte Thonplatte gebracht und das lufttrockene Salz analysiert.

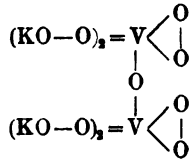
Dieses Salz ist nicht krystallinisch; es löst sich ziemlich leicht in Wasser, wobei langsam Sauerstoff entwickelt wird. Nach langem Stehen beginnen aus der Lösung sich die anfänglich gelben Krystalle des Salzes $3K_2O_3V_4 + 2KVO_4 + 2H_2O$ abzuscheiden.

Dieses Salz zersetzt sich bei Erwärmen mit Verpuffen. Da dieses Salz nicht krystallinisch ist, und beim Stehen sich mit Sauerstoffentwicklung zersetzt, so war es uns wichtig, nur das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu V_2O_5 und K_2O zu bestimmen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. Genommen zur Bestimmung von Sauerstoff 0.2800 g.
Aktiver Sauerstoff gefunden 32.4 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert)
 $= 0.046332 \text{ g} = 16.54 \text{ }^\circ\text{o}$.
2. Genommen zur Bestimmung von K_2O und V_2O_5 0.5178 g des Salzes.
 V_2O_5 gefunden 0.1592 g oder 30.74 $^\circ\text{o}$.
 K_2SO_4 gefunden 0.2995 g oder K_2O 31.24 $^\circ\text{o}$.
Wasser aus der Differenz 21.48 $^\circ\text{o}$.

Die Analyse zeigt, daß das Salz $3K_2O_2 \cdot VO_4 + 2KVO_4 + 2H_2O$ sich vollständig in ein Salz folgender Zusammensetzung verwandelt hat:



Theoretisch berechnet für $(KOO)_4 V_2O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$:

O (aktiver) 16.21 %
 V_2O_5 30.74 „
 K_2O 31.75 „

Gefunden:

16.54 %
 30.74 „
 31.24 „

Angegebene Analyse bekräftigt die Voraussetzung, daß das Salz $3K_2O_2 \cdot VO_4 + 2KVO_4 + 2H_2O$ sich ganz in eine Verbindung der Pyropervanadinsäure mit Kaliumhyperoxyd verwandelt; außerdem die Bildung eines solchen Salzes beseitigt die Möglichkeit der Annahme einer unmittelbaren Verbindung zweier Vanadiumatome mit einander, da ja in solchem Falle in der Molekel weniger Sauerstoff vorhanden sein müßte.

Wenn man dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur darstellt, so erhält man einen gelblichen, flockigen Niederschlag mit grünlichem Schimmer, welcher eine geringe Menge Sauerstoff enthält, obgleich das Verhältnis zwischen K_2O und V_2O_5 dasselbe bleibt, wie die Analyse zeigt:

Genommen zur Bestimmung von Sauerstoff 0.307 g des Salzes.

Aktiver Sauerstoff gefunden 35.7 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert)
 = 0.05105 g = 16.61 %.

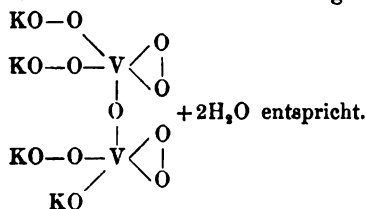
Genommen zur Bestimmung K_2O und V_2O_5 0.4175 g.

Gefunden V_2O_5 0.1440 g oder 34.48 %.

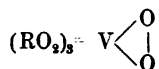
Gefunden K_2SO_4 0.2817 g oder K_2O 36.42 %.

	Gefunden:	Theoretisch berechnet:
O (aktiver)	16.61 %	15.4 %
V_2O_5	34.48 „	35.0 „
K_2O	36.42 „	36.1 „

was annähernd dem Salze der Zusammensetzung

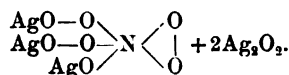


Die Untersuchung der Bedingungen, unter welchen wir Salze der Pyropervanadinsäure erhalten haben, zeigt uns, daß sich nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch niedriger bilden. Also muß man glauben, daß die Salze der Orthopervanadinsäure



sich nur bei einer Temperatur, welche bedeutend unter 0° bilden können.

Auf die Möglichkeit des Vorhandenseins von Ortoverbindungen für die Übervanadinsäure deutet die Thatsache, daß für die Übervanadinsäure solch eine Verbindung Ag_7NO_{11} bekannt ist, welche neuerdings durch MULDER¹ und SULC² untersucht ist und welche nach unserer Meinung, eine Verbindung des Salzes der Orthopervanadinsäure mit Ag_2O_3 darstellt, so daß man die Formel des Salzes folgendermaßen ausdrücken kann:



Die Untersuchung von Pyropervanadinsäure zeigte, daß die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen gleichzeitig durch die Radikale der Metallhyperoxyde und Metalloxyde ersetzt werden können.

Die Bildung der Salze solch eines gemischten Typus gab die Möglichkeit, die empirischen Formeln zu interpretieren, welche wir für die Salze einiger von uns untersuchten Übersäuren festgestellt haben, um auch die Konstitution dieser Verbindungen klar zu machen.

Bis jetzt hielten wir es nicht für möglich, die Konstitution der Salze der Übersäuren zu besprechen, und wir verfolgten nur das Ziel — wir wollten zeigen, daß die Metallhyperoxyde sich mit den Übersäuren vereinigen, indem sie Salze bilden, in welchen die Metallhyperoxyd als Base erscheint.

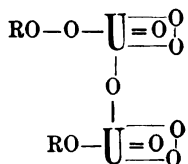
In unseren Untersuchungen³ glauben wir diesen Gedanken genügend mit thatsächlichen Beweisen bekräftigt zu haben. Jetzt nach der Untersuchung der Salze der Pyropervanadinsäure, halten wir es für zweckmäßig, die Konstitution der von uns früher

¹ l. c.

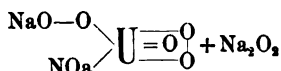
² l. c.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 2902; 31, 632 und 678.

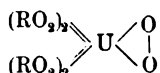
tenen Salze der Übersäuren zu berühren. Wenden wir uns erstens den Salzen der Überuransäure. Wenn wir sie betrachten, bemerken wir, daß die Natrium-, Lithium- und Ammoniumsalze, deren Formel $R_2O_2(UO_4)_2$ Salze der Pyroperuransäure darstellen, welche in Salzen der Pyropervanadinsäure analog sind; dieselben können genderrnmaßen ausgedrückt werden:



Die Salze der Überuransäure des Typus $(R_2O_2)_2UO_4$, z. B. das Natriumsalz $(Na_2O_2)_2UO_4$ muß folgende Konstitution haben:



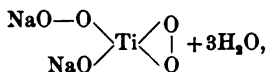
Es stellt demnach eine Verbindung der Orthoüberuransäuresalze mit Natriumhyperoxyde dar. Solch eine Formel scheint uns wahrscheinlicher, als wenn man zugeben würde, daß die Überuransäure vierbasisch ist und ihre Salze vom Typus $(R_2O_2)_2UO_4$ folgende Konstitution haben:



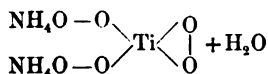
Die durch Aluminiumoxydhydrat hervorgerufene Spaltung des Salzes $(Na_2O_2)_2UO_4$ zeigt, daß ein Drittel des gebildeten Wasserstoffhyperoxyds in den ersten Momente der Einwirkung, während das zweite Drittel erst nach wiederholtem Durchschütteln mit Aluminiumoxydhydrat stattfindet.

Wenn wir ferner die Salze der Übertitansäure betrachten, so gelangen wir zu folgenden Konstitutionsformeln:

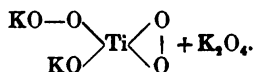
Das Natriumsalz, $Na_2O_2 \cdot TiO_3 + 3H_2O$, muß folgende Konstitution haben:



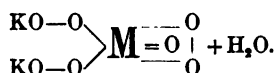
Das Ammoniumsalz $(NH_4HO_2)_2 \cdot TiO_3$:



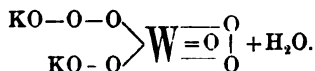
Das basische Kaliumsalz der Übertitansäure $\frac{K_2O_4}{K_2O_3} < TiO_3$ stellt eine Verbindung des Kaliumhyperoxyds K_2O_4 mit einem Salze dar, welches der Konstitution des Natriumsalzes analog ist:



Als Beweis der Anwesenheit von K_2O_4 in diesem Salze dient die Thatsache, daß dieses Salz die Eigenschaften behält, welche dem Kaliumhyperoxyde K_2O_4 eigen sind;¹ es ist hygroskopisch, färbt sich an der Luft gelb und zersetzt sich beim Stehen unter Sauerstoffentwicklung. Was die Übermolybdänsäure anbetrifft, so kann man die Konstitution der Kaliumsalze $\frac{K_2O_4}{H_2O_2} > MoO_4$ durch folgende Formel ausdrücken:

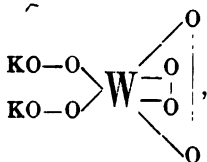


Aus den Salzen der Überwolframsäure ist am beständigsten das Salz $K_2O_4WO_4 + H_2O$. Man kann dieses Salz folgendermaßen ausdrücken:



Indem wir solch eine Formel annehmen, geben wir zu, daß ein Atom des Wasserstoffes der Überwolframsäure durch den Kaliumhyperoxydrest KO_2 (monomolekulare Formel von K_2O_4 , dessen Hydrat $H_2K_2O_6$ oder HKO_3 ist)² ersetzt wird, der andere Wasserstoff aber durch den KO -rest.

Wir halten diese Formel für mehr wahrscheinlich als:

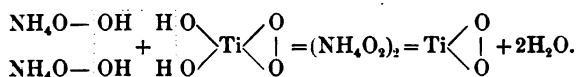


wo das Verhältnis zwischen dem aktiven Sauerstoff und der Wolframsäure nicht durch 1:1, sondern durch 2:1 ausgedrückt wird.

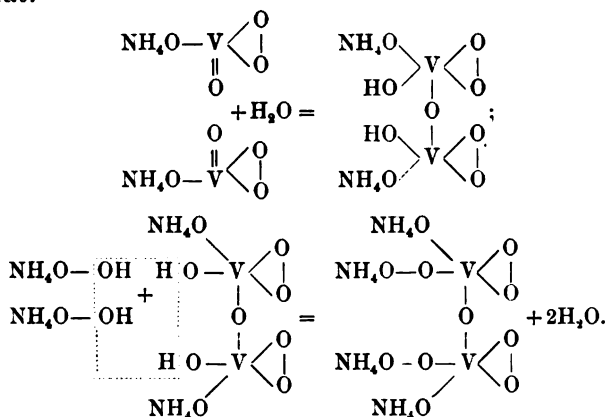
¹ Lieb. Ann. 193, 241.

² l. c.

Die Entstehung der Verbindung von Metallhyperoxyden mit Übersäuren betrachtend, sehen wir, daß die Mehrzahl dieser Salze nach dem Typus der doppelten Umsetzungen bildet, wobei die Metallhyperoxydhydrate mit den Übersäuren unter Wasserelimination reagieren, gleich wie auch die Metalloxydhydrate mit Säuren gegen- einwirken. Thatsächlich befinden sich in den Bedingungen, nach denen wir unsere Verbindungen erhielten, d. h. in Gegenwart von O_2 , nicht Metallhyperoxyde, sondern ihre Hydrate, so zum Beispiel für Ammoniumhyperoxyd NH_4O-OH (eine monomolekulare Formel von $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2$). Diese Metallhyperoxydhydrate reagieren mit den Übersäuren, so z. B. das Ammoniumhyperoxydhydrat mit Per- titansäure:



Das übertitaninsäure Ammoniumhyperoxyd bildet sich bei Zusammenwirkung der Übertitaninsäure mit Ammoniumhyperoxydhydrat:



Demnach entsteht hier die Reaktion der doppelten Umsetzung zwischen der wässrigen Lösung des Ammoniumhyperoxydhydrats und Per- titaninsäure.

Unsere Untersuchungen der Übersäuren erlauben uns folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Die sogenannten Übersäuren sind nach dem Typus der Wasserstoffhyperoxyde gebildet; bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bilden sie Wasserstoffhyperoxyd, bei der Einwirkung

von konz. H_2O_2 entwickeln sie ozonierten Sauerstoff, den Metallhyperoxyden analog.

2. Die Verbindungen von Metallhyperoxyden mit H_2O_2 müssen als Hyperoxydhydrate, welche nach dem Typus $\text{RO}-\text{OH}$ und $\overset{\text{H}}{\text{R}} < \begin{smallmatrix} \text{O}-\text{OH} \\ \text{O}-\text{OH} \end{smallmatrix}$ gebildet sind, betrachtet werden, also erscheinen sie den gewöhnlichen Metalloxyden ROH und $\overset{\text{H}}{\text{R}} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ analog.

3. Die Metallhyperoxydhydrate treten mit den Übersäuren in doppelte Umsetzung ein, wobei sich Metallhyperoxydsalze der Übersäuren bilden.

4. Die Metapervanadinsäure geht in vierbasische Pyropervanadinsäure bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd über.

5. Die Pyropervanadinsäure tritt in doppelte Umsetzung mit Metallhyperoxydhydraten ein, wobei sich Metallhyperoxydsalze der Pyropervanadinsäure bilden.

Odessa, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1898.

Die Bestimmung der Borsäure.

Von

F. A. GOOCH und LOUIS CLEVELAND JONES.¹

Nach ROSENBLADT² sollen zur Bestimmung der Borsäure in Salzen diese Körper mit Schwefelsäure behandelt, mit Methylalkohol destilliert, dann das Destillat über Magnesiumoxyd verpft und der Rückstand geglüht und gewogen werden. Etwas später wurde, ohne Kenntnis der ROSENBLADT'schen Arbeit, von uns eine ähnliche Methode³ beschrieben, die darin bestand, daß die Borate mit Essig- oder Salpetersäure behandelt und sodann mit Methylalkohol destilliert wurden; das Destillat wurde über Calciumoxyd eingedampft und der Rückstand geglüht. Im Verlaufe der Untersuchung hatte sich nämlich gezeigt, daß die Unlöslichkeit des Magnesiumoxyds die Absorption der Borsäure verminderte und daß dagegen das leichter lösliche Calciumoxyd die Borsäure fester binde, so daß diese Base vorzuziehen ist.

Einige Punkte bei der Ausführung dieses Prozesses, auf welche in der Originalabhandlung besonderer Nachdruck gelegt wurde, sind die Wahl eines passenden Apparats für die Destillation, die Verwendung einer lose verschlossenen Vorlage zur Aufnahme des Destillates in gelöschem Kalk, die sorgfältige Entfernung von jeder Spur Wasser aus der Substanz in der Retorte vor dem Ansäuern, die Behandlung mit Methylalkohol, die richtige Anwendung der Borsäure und ein sorgfältiges Abdampfen und Verglühen.

Die Erzielung guter Resultate hängt von der sorgfältigen Beachtung aller Einzelheiten ab. Verschiedene Forscher haben Modifikationen zu diesem Verfahren angegeben; so war z. B. ur-

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Zeitschr. anal. Chem.* 26, 21.

³ *Amer. Chem. Journ.* 9, 23.

sprünglich vorgeschlagen, das Calciumoxyd in einem grossen Platintiegel zu glühen, dann den Kalk in die Vorlage, die zur Aufnahme des Destillates dienen sollte, überzuführen, schliesslich den Inhalt der Vorlage wieder in den Tiegel zu bringen und dann zu verglühen. PENFIELD¹ dagegen zieht vor, das Calciumoxyd in einem kleinen Tiegel zu glühen, das Destillat in Ammoniak aufzufangen, letzteres über dem Kalk in einer grossen Platinschale abzdampfen, den Rückstand wieder in den kleinen Tiegel zu bringen, abzdampfen und zu verglühen. KRAUT² befürwortet eine Veränderung des Apparates, ohne eine wesentliche Änderung an den Versuchsbedingungen vorzunehmen. MOISSAN³ schlug ebenfalls einige Veränderungen am Apparate vor und vermied eine Überführung des Calciumoxyds aus einem Gefäss in das andere, indem er das Destillat allein in einer geschlossenen Vorlage auffing, die mit einer mit Ammoniak versehenen Kugel versehen war, um ein Entweichen der Borsäure aus dem Destillat zu verhindern. Ausserdem soll nach MOISSAN die 15—20 fache der theoretisch erforderlichen Kalkmenge angewendet werden.

Nach unseren Erfahrungen erscheint es ganz unzweifelhaft, dass diese beträchtliche Quantität Kalk nur dann erforderlich ist, wenn sehr viel Salpetersäure zur Destillation angewendet ist und wenn infolgedessen das Destillat sehr sauer ist. Diese Schwierigkeit lässt sich nun leicht dadurch beseitigen, dass man etwas Phenolphthalein als Indikator in die Retorte bringt und nur solange Salpetersäure zusetzt, bis eine deutlich saure Reaktion vorhanden ist. Der Zusatz von einem Tropfen Säure und einem Tropfen des Indikators sollte ein- oder zweimal während der Destillation wiederholt werden um sicher die aus dem zersetzten Salz verflüchtigte Säure zu ersetzen. Ein Überschuss von Salpetersäure wirkt schädlich, nicht nur weil sie beim Überdestillieren den Kalk neutralisiert, sondern auch weil unter solchen Umständen das zur Trockne verdampfte Gemisch von Calciumhydroxyd und Borat Neigung zeigt, explosionsartig zu verpuffen, wenn man gleich nach dem Trocknen mit dem Verglühen des Rückstandes beginnt. Wenn der Rückstand dagegen nach und nach auf einem Glühturm so stark wie möglich erhitzt wird, bevor man den Tiegel direkt in der freien Flamme glüht,

¹ *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* **34**, 222.

² *Zeitschr. anal. Chem.* **36**, 3.

³ *Compt. rend.* **116**, 1084.

so tritt diese Erscheinung nicht ein; wir sind geneigt, sie zurückzuführen auf die Einwirkung der durch die Absorption salpetriger Dämpfe im Kalk entstehenden Nitrate und Nitrite, auf den Alkohol oder irgend eine andere organische Substanz, welche während der Verdampfung und des Trocknens im Kalk zurückgehalten wird, wenn das letztere nicht längere Zeit bei hoher Temperatur fortgesetzt wird.

Dafs man bei der Anwendung von kleinen Quantitäten Kalk — vorausgesetzt natürlich eine vorsichtige Dosierung der Salpetersäure und eine sorgfältige Innehaltung der Trocknungsbedingungen — gute Resultate erhalten kann, erkennt man aus den Tabellen der Originalabhandlung, wie auch aus den folgenden Versuchen, bei denen Phenolphthalein als Indikator angewendet und der Rückstand vor dem Glühen stark auf einem Glühturm erhitzt wurde.

Angewandtes CaO	Angewandte B ₂ O ₃	Gefundene B ₂ O ₃	Fehler
g	g	g	g
2.3405	0.1788	0.1792	+0.0004
1.7620	0.1790	0.1785	-0.0005
2.1757	0.1824	0.1840	+0.0016
2.5656	0.1788	0.1786	-0.0002

Diese Resultate sind im grossen und ganzen ziemlich genau. Andererseits haben wir bei ganz gleicher Arbeitsweise, aber unvorsichtigem Erhitzen Fehler von 0.0030 g bis 0.0060 g erhalten. Zweifellos dient die Anwendung einer gröfseren Menge von Calciumoxyd — wie MOISSAN vorgeschlagen hat — dazu, das explosible Gemisch in einer grossen Quantität eines indifferenten Stoffes zu verteilen, welche hinreichend ist, die Explosion zu verhindern; doch erreicht man einfacher dasselbe Ziel, wenn man so stark wie möglich auf einem Glühturm erhitzt, bevor man den Tiegel der direkten Flamme aussetzt. Die ganze Schwierigkeit fällt fort, wenn man an Stelle der Salpetersäure Essigsäure anwendet, trotzdem ist es auch in diesem Falle besser, zunächst den Glühturm anzuwenden und so die Gefahr eines mechanischen Verlustes durch allzuschnelle Verbrennung zu vermeiden.

In der folgenden Tabelle sind einige Bestimmungen enthalten, die nach der beschriebenen Methode unter Anwendung von Essigsäure ausgeführt wurden.

Angewandtes CaO	Angewandte B ₂ O ₃	Gefundene B ₂ O ₃	Fehler
g	g	g	g
0.9977	0.2065	0.2062	−0.0003
1.0220	0.2067	0.2070	+0.0003
1.3717	0.2077	0.2075	−0.0002
1.1310	0.1791	0.1795	+0.0004

Die hier aufgeführte Tabelle, sowie die Resultate der genannten Chemiker sind ein hinreichender Beweis gegen die Kritik von REISCHLE,¹ welcher behauptete, daß weder Essig- noch Salpetersäure beim Austreiben der Borsäure in der Destillationsmethode gute Resultate geben. Es ist indessen von dem einen von uns² nachgewiesen worden, daß sogar Kohlensäure stark genug ist, eine vollständige Verflüchtigung der Borsäure mit Methylalkohol zu bewirken.

Die Anwendung des Kalkes zur Absorption der Borsäure.

THADDEEFF³ hat ganz kürzlich von der Anwendung des Calciumoxyds zum Absorbieren der Borsäure beim Destillieren alkoholischer und wässeriger Lösungen abgeraten und zwar aus dem Grunde, weil dieser Körper sehr hygroskopisch ist, und weil er infolgedessen nur sehr schlecht zur Wägung gebracht werden kann. Er schlägt vor, an Stelle der Anwendung des Calciumoxyd die Borsäure in Lösung zu halten und dieselbe in Form von Kaliumborofluorid zur Wägung zu bringen.

Das von THADDEEFF schließlich vorgeschlagene Verfahren besteht darin, daß man die Borsäure aus ihren Verbindungen durch Schwefelsäure freimacht, dann unter Zusatz von Methylalkohol durch einen Strom trockener Luft verflüchtigt, das Destillat in Kaliumhydroxyd auffängt, das Gemisch von Hydroxyd und Borat mit einem Überschuß von Flußsäure behandelt, auf dem Wasserbade trocken dampft, den Rückstand von Fluorid und Borofluorid bei gewöhnlicher Temperatur zwei Stunden lang mit 50 ccm einer Kaliumacetatlösung vom spez. Gewicht 1.14 behandelt, hierauf 100 ccm Äthylalkohol (spez. Gewicht = 0.805) zusetzt und noch 12 Stunden digeriert,

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* 26, 512.

² JONES, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 5, 442.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* 36, 568.

durch Papier filtriert, den Rückstand mit 62—72 ccm Alkohol (spez. Gewicht=0.805) auswäscht, bei 100° trocknet und endlich als Kaliumborofluorid zur Wägung bringt. Später wird dann das letztere in heißem Wasser gelöst und durch Calciumchlorid auf eine etwaige Verunreinigung mit Fluoriden geprüft. Diese Methode von THADDERFF ist offenbar nicht ohne Schwierigkeiten; denn abgesehen davon, daß man längere Zeit mit den verschiedenen Reagentien von bestimmter Konzentration digerieren muß, ist es auch noch notwendig, die Kieselsäure aus der zur Verwendung gelangenden Flußsäure zu entfernen (auch in der sogenannten chemisch reinen Flußsäure des Handels ist letztere vorhanden), weil sonst SiO_2 im Borofluorid als Kaliumsiliciumfluorid zurückbleiben würde. Ferner bleibt noch die durch das Trocknen des Papierfilters verursachte Ungenauigkeit, und schließlich ist es nicht ohne weiteres klar, daß man aus einem Gemisch von saurem Kaliumfluorid und Borofluorid das erstere durch Kaliumacetat quantitativ auswaschen kann, so daß es vollständig in Lösung geht, während das Borofluorid vollständig zurückbleibt. Außerdem aber ist es aus theoretischen Gründen sehr wahrscheinlich, daß sich beim Trockendampfen der Lösung des Salzgemisches in Gegenwart der freien Flußsäure ein Teil der Borsäure verflüchtigt und so einen Verlust verursacht. Dieser letztere Punkt wurde näher untersucht, indem in einer Platinretorte ein Gemisch von gleichen Teilen Borax und Kaliumhydroxyd mit einem Überschuß von Flußsäure destilliert und das Destillat in Kaliumhydroxydlösung aufgefangen und nach dem Trockendampfen auf Borsäure geprüft wurde. Es fand sich nun, daß der Rückstand des abgedampften Destillates beim Behandeln mit Schwefelsäure und Methylalkohol Alkoholdämpfe abgab, welche deutlich mit grüner Borsäureflamme brannten. Eine andere Probe des Rückstandes zeigte deutlich die Borsäurereaktion bei der Prüfung mit Curcumapapier nach dem Ansäuern mit Salzsäure.

In den angewendeten Reagentien fand sich keine Spur von Borsäure. Es ist also klar, daß Borsäure beim Eindampfen eines Gemisches von Kaliumfluorid und Borofluorid in saurer Lösung sich verflüchtigt. Die Größe des dadurch bedingten Fehlers läßt sich aus der untenstehenden Zusammenstellung der diesbezüglichen Versuche erkennen. Gemessene Mengen einer Borsäurelösung von bekanntem Gehalte, die durch Auflösen eines genau bestimmten Gewichtes wasserfreien Borsäureanhydrids zu 1 Liter Wasser hergestellt

war, wurden mit einer Kaliumhydroxydlösung¹ in solchem Verhältnis zusammengebracht, wie sie im Kaliumborofluorid vorhanden sind, und dann wurde ein Überschufs von Flußsäure zugesetzt. Das Gemisch wurde verdampft, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen; natürlich wurde die ganze Operation in Platin ausgeführt.

Die dem angewandten KOH äquivalente Menge HKF ₃	Angewandte B ₂ O ₃	Theoretisches Gewicht des KF.BF ₃	Gefundenes KF.BF ₃	Fehler bezogen auf KF.BF ₃	Fehler bezogen auf B ₂ O ₃
g	g	g	g	g	g
0.3531	0.1582	0.5701	0.5580	−0.0121	−0.0033
0.3192	0.1430	0.5154	0.5100	−0.0054	−0.0015
0.3192	0.1430	0.5154	0.5030	−0.0124	−0.0034
0.3192	0.1430	0.5154	0.5088	−0.0066	−0.0018
0.3192	0.1430	0.5154	0.5114	−0.0040	−0.0011

In den Versuchen 1—3 betrug das Volumen der verdampften Lösung etwa 50 ccm. Bei Versuch 4 wurde dies Volumen vor dem Ansäuern erst auf die Hälfte reduziert, während bei Versuch 5 vor dem Zusatz der Flußsäure erst um die Hälfte verdünnt wurde. Es wird aus der Tabelle klar, daß bei dieser einzigen Operation des Verfahrens von THADDEEFF schon ein beträchtlicher Verlust auftritt. Andererseits erhielten wir bei der Ausführung der genannten Methode stets einen Überschufs, höchst wahrscheinlich aus dem Grunde, weil der durch Verflüchtigung eintretende Verlust durch die Ungenauigkeit beim Auswaschen mehr als ausgeglichen wird. Es ist klar, daß diese Methode genaue Resultate nur dann geben kann, wenn die beiden Fehler sich gerade aufheben.

Ziehen wir diese unvermeidliche Mangelhaftigkeit und Ungenauigkeit der THADDEEFF'schen Methode in Betracht, so kann sie nicht als ein passender Ersatz für die ursprüngliche Methode, bei welcher die Borsäure für die Wägung in Calciumoxyd aufgefangen wurde, angesehen werden, besonders aus dem Grunde, weil die Schwierigkeiten, das Calciumoxyd zur Gewichtskonstanz zu bringen, durchaus nicht unüberwindlich sind.

¹ Das KOH war kieselsäurefrei; der Titer der Lösung wurde gewichtsanalytisch nach Überführung in Chlorid bestimmt.

So zeigt die folgende Tabelle eine Reihe von Gewichten, welche in verschiedenen Versuchen gefunden wurden, als Calciumoxyd in einem Platintiegel von 50 ccm Inhalt auf einem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz gebracht wurde, sowie die Gewichte, welche man fand, als eine bekannte Menge von titrierter Borsäurelösung hinzugefügt und nach dem Verdampfen gegläht wurde. Die angeführten Resultate wurden gefunden bei Experimenten, die an Tagen mit mittlerer Feuchtigkeit ausgeführt wurden. Sie wurden mit größter Sorgfalt gemacht, um die Genauigkeitsgrenze, mit welcher Calciumoxyd und die von demselben absorbierte Borsäure unter den gewöhnlich herrschenden Bedingungen gewogen werden kann, festzustellen. Das erste jedes angeführten Gewichtes von Calciumoxyd war nach starkem, halbstündigem Glühen über dem Gebläse festgestellt worden. Die folgenden Gewichte waren nach je 5 minutenlangem Erhitzen in gleicher Weise gewonnen.

In allen Fällen bleibt der Tiegel eine bestimmte Zeit im Schwefelsäure-Exsiccator stehen, und nachdem das annähernde Gewicht einmal festgestellt war, wurden die Gewichtsstücke der vorherigen Wägung auf die Wage gesetzt, bevor der Tiegel aus dem Exsiccator herausgenommen wurde. Der Durchschnitt der eingeklammerten Gewichtszahlen ist das den Rechnungen als konstant zu Grunde gelegte Gewicht.

Nr.	Angewandtes CaO g	Angewandte B ₂ O ₃ g	Angewandtes CaO + B ₂ O ₃ g	Gefundenes CaO + B ₂ O ₃ g	Fehler g
1	0.9505 0.9493 } 0.9493 0.9493 }	0.2095	1.1588	1.1590 } 1.1591 } 1.1591	+0.0003
2	1.1819 1.1817 } 1.1815 1.1818 } 1.1815 }	0.2150	1.3465	1.3499 1.3474 } 1.3475 1.3475 } 1.3476 }	+0.0010
3	0.8028 0.8025 } 0.8024 0.8024 }	0.1184	0.9208	0.9205 0.9206 } 0.9206 0.9206 }	+0.0002
4	2.6980 2.6975 } 2.6973 2.6973 } 2.6973 }	0.2073	2.9046	2.9043 2.9049 } 2.9048 2.9044 }	+0.0002

Man kann hiernach offenbar das Calciumoxyd mit Genauigkeit zur Wägung bringen; nichtsdestoweniger ist es wünschenswert, ein weniger hygroskopisches Absorptionsmittel zu benutzen, um die ganzen Operationen einfacher zu gestalten.

Die Anwendung von Natriumwolframat als Absorptionsmittel.

Bei den Versuchen, ein geeignetes Material von geringerer Hygroskopizität zum Ersatz des Calciumoxyds als Absorptionsmittel für die Borsäure ausfindig zu machen, fanden wir, daß zu diesem Zwecke Natriumwolframat, welches mit einem geringen Überschuß Wolframsäure über den theoretischen Gehalt geschmolzen ist, um die Gegenwart jeder Spur von Karbonat auszuschließen, sich ausgezeichnet eignet. Dieser Körper zeigt konstantes Gewicht, ist nicht hygroskopisch, löst sich in Wasser und läßt sich aus der Lösung nach dem Verdampfen und Glühen quantitativ wiedergewinnen.

Um den Wert dieses Körpers als Absorptionsmittel für Borsäure zu prüfen, wurden Portionen von 4—7 g in einem Platintiegel von 50 ccm Inhalt geschmolzen und gewogen, worauf das Wolframat in Wasser gelöst und die Lösung mit einer bekannten Menge titrierter Borsäurelösung versetzt wurde. Nach dem Verdünnen, Mischen, Abdampfen und dem Verglühen des Rückstandes sollte die Gewichtszunahme des Wolframats die Menge der von demselben aufgenommenen Borsäure darstellen. Die Resultate in der folgenden Tabelle zeigen, welche Genauigkeit man unter den geschilderten Versuchsbedingungen nach dieser Methode erzielen kann.

Angewandtes $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{WO}_3$ g	Angewandte B_2O_3 g	Gefunden. B_2O_3 g	Fehler bezog. auf B_2O_3 g
6.5416	0.1784	0.1771	−0.0013
7.3134	0.1786	0.1773	−0.0013
5.5008	0.0950	0.0952	+0.0002
4.1394	0.0944	0.0944	0.0000
7.5087	0.2148	0.2149	+0.0001
4.7744	0.2718	0.2702	−0.0016
6.6470	0.2508	0.2487	−0.0016

Bei den Versuchen 3—7 wurde das Wolframat nach der ersten Wägung gelöst, in eine größere Platinschale gebracht und in dieser mit der Borsäurelösung versetzt. Nach dem Abdampfen auf ein

passendes Volumen brachte man die Wolframatborsäurelösung in den ursprünglichen Tiegel zurück, dampfte dann vollständig ab und glühte den Rückstand.

Es ergibt sich aus dieser Zusammenstellung, daß die Fehler im allgemeinen nicht übermäßig groß sind — im Mittel -0.0008 g — obgleich das Natriumwolframat die Borsäure nicht vollständig zurückhält. Als bei dem Destillationsprozesse an Stelle des Calciumoxyds das Wolframat benutzt wurde, erhielt man gleichfalls sehr gute Resultate.

Wir benutzten vorzugsweise den Originalapparat mit der Änderung, daß der als Vorlage dienende Erlenmeyerkolben dicht an den Kühler angeschlossen und mit Wasserkugeln versehen ist. Die Retorte läßt sich sehr leicht aus einer 150 ccm-Pipette herstellen und hat den besonderen Vorteil, daß die während der Destillation verspritzten Teile des Rückstandes durch eine leicht drehende Bewegung der Retorte von den Wänden des Gefäßes herabgespült werden können.

Es wurde gefunden, daß es zweckmäßig ist, das Wolframat längere Zeit mit dem Destillat in Berührung zu lassen, bevor es an der Luft verdampft wird. Das Destillat wurde deswegen in der verdünnten Natriumwolframatlösung, die sich in der eisgekühlten und mit Wasser abgesperrten Vorlage befand, aufgefangen, das Gemisch tüchtig umgeschüttelt, $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen gelassen, sodann in einer großen Schale auf ein kleines Volumen verdampft und schließlich in den Tiegel gebracht, in dem das Wolframat ursprünglich abgewogen war. Nach dem völligen Trocknen des Rückstandes wurde bis zum Schmelzen erhitzt und gewogen. Wenn zur Destillation Essigsäure angewendet war, so wurde die geschmolzene Masse beim Glühen möglichst stark mit der Luft in Berührung gebracht (indem man sie durch Schräglegen des Tiegels auf die Seitenwandungen fließen ließ), bis die Farbe nach dem Abkühlen weiß war, um den reduzierenden Einfluß des Acetats zu eliminieren. Bei den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuchen wurde zum Auffangen der Borsäure in der Vorlage Wolframat angewendet; die Destillation wurde wie gewöhnlich mit Methylalkohol ausgeführt und die Borsäure aus ihren Salzen durch Essig-, Salpeter- oder Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator freigemacht.

Angewandtes $\text{Na}_2\text{WO}_4 +$ WO_3 g	Angewandte B_2O_3 g	Gefunden. B_2O_3 g	Fehler g
---	---	--	-------------

Mit Salpetersäure.

8.5516	0.1582	0.1572	—0.0010
4.9689	0.1329	0.1323	—0.0006
8.0083	0.1267	0.1256	—0.0011

Mit Essigsäure.

4.9658	0.1434	0.1418	—0.0016
6.0289	0.1431	0.1433	+0.0002
4.6797	0.1589	0.1587	—0.0002
4.0013	0.1433	0.1422	—0.0011

Mit Schwefelsäure.

6.3439	0.1582	0.1579	—0.0003
8.8227	0.1582	0.1577	—0.0005
10.1516	0.1265	0.1264	—0.0001
6.5738	0.1392	0.1390	—0.0002

Ein großer Überschufs von Säure ist schädlich, besonders bei Benutzung von Schwefelsäure; denn wenn diese Säure mit dem Methylalkohol überdestilliert, wie dies thatsächlich schon bei 100° stattfindet, wenn ein beträchtlicher Überschufs vorhanden ist, so wird ein Teil derselben wenigstens von dem Wolframat hartnäckig festgehalten und giebt so einen zu hohen Wert für die Borsäure.

Die Anwendung des Wolframats bietet keine Schwierigkeiten und man erhält bei seiner Benutzung genaue Werte.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1898

Über die Titerstellung in der Jodometrie.¹

Von

JULIUS WAGNER.

Einleitung.

Die Titerstellung der jodometrischen Lösungen gründet sich jetzt wohl allgemein auf die Erzeugung von Jod in angesäuerter Jodkaliumlösung. VOLHARD² hat hierzu Permanganatlösungen verwendet. Von anderen Oxydationsmitteln gebraucht man die Bromate und Jodate von Kalium und Natrium, die Chromate des Kaliums, sowie das Kaliumbijodat. Diese Körper habe ich auf ihre Brauchbarkeit verglichen. Ehe ich jedoch darüber spreche, will ich erst einiges über den Gebrauch der Stärke u. s. w. mitteilen.

Allgemeines.

Die Stärkelösung.

Zur genaueren Beobachtung der Endreaktion pflegt man bei Titrationen mit Jod der Flüssigkeit etwas Stärkelösung zuzusetzen. Neuerdings titrieren einige Forscher ohne diesen Zusatz, und ich kann ebenso, wie dies MEINEKE³ bereits thut, aus eigener Erfahrung bestätigen, daß bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{20}$ Thiosulfatlösungen die Erkennung des Endpunktes ebenso genau bleibt. Bei $\frac{1}{100}$ Thiosulfatlösungen erzielt man zweifellos mit Zusatz von Stärke eine größere Genauigkeit. Immerhin erleichtert der Stärkezusatz die Erkennung der Endreaktion beträchtlich und ich wende diesen Zusatz stets an.

¹ Teilweiser Abdruck aus „Mikroanalytische Studien“, Habilitationsschrift des Verfassers (Leipzig 1898).

² *Lieb. Ann.* (1879) 198, 338.

³ *Chem. Ztg.* (1897) 19, 5.

Für die Bereitung der Stärkelösung sind eine Anzahl von Vorschriften gegeben, die zum großen Teile sich bemühen, die Stärkelösung haltbar zu machen. Nach meiner Erfahrung ist eine Sterilisierung¹ der Stärkelösungen eigentlich kaum nötig. Die Hauptursache der Nichthaltbarkeit, das Rückgängigwerden der Lösungen nämlich, kann selbstverständlich durch einen sterilisierenden Zusatz nicht wirkungslos gemacht werden. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Vorschriften giebt CLASSEN in MOHR's Lehrbuch der Titrimethoden. (7. Aufl., S. 303.)

Von den verschiedenen Vorschriften möchte ich hier zwei hervorheben, die von ZULKOWSKY und die im MOHR fehlende, aber im deutschen Arzneibuch aufgenommene, nämlich die auf der Verwendung von Jodzink beruhende Methode.

ZULKOWSKY's Lösung empfiehlt CLASSEN besonders. Die Lösung ist als solche nicht käuflich; die Firma Dr. SCHUCHART in Görlitz liefert nur eine unter Alkohol befindliche teigige Masse, die erst in heißem Wasser gelöst werden muß. Das Präparat steht in seiner Wirkung anderen guten Stärken nicht nach; wegen der Beschaffenheit des Handelspräparates ist es aber schwer möglich, Lösungen von bekanntem Gehalt herzustellen. Außerdem hat es einen hohen Preis und keine Vorzüge irgendwelcher Art. Zweifellos war die Vorschrift von ZULKOWSKY seiner Zeit eine wesentliche Verbesserung; jetzt ist sie überholt.

Die Jodzinkstärkelösung hat den Vorzug gleichbleibender Zusammensetzung, ist in guter Qualität käuflich und giebt völlig befriedigende Ergebnisse. Ihr Preis² ist aber höher, als es für die meisten Chemiker wünschenswert ist.

In der Wirksamkeit steht für maßanalytische Versuche den beiden eben erwähnten Lösungen vollständig gleich eine aus Ozonstärke bereitete Lösung. Nach einem Verfahren von SIEMENS & HALSKE stellt die Stärkefabrik von CARL CONRAD in Kyritz aus gewöhnlicher Stärke durch Behandeln mit Ozon und Chlor zwei Präparate dar, die zu kaum höherem Preise als gewöhnliche Stärke im Handel vorkommen.³ Sie tragen die Bezeichnungen: „Raffinierte

¹ Nach einer mündlichen Mitteilung des Herrn Prof. OSTWALD scheint Quecksilberjodid trotz seiner minimalen Löslichkeit ein ausreichend sterilisierender Zusatz zu sein.

² Das Kilogramm kostet Mk. 1.60.

³ 100 kg lösliche Stärke kosten 26 Mk., ein 5 kg-Packet einschließlich Porto Mk. 1.80

Ozonstärke“ und „Lösliche Ozonstärke“. Beide sind, nach einer freundlichen Mitteilung des Herrn Prof. AMBONN hier, mikroskopisch von gewöhnlicher Stärke durchaus nicht zu unterscheiden. Sie unterscheiden sich durch die verschiedene Löslichkeit in Wasser. Raffinierte Stärke soll nach den Angaben des Fabrikanten beim Kochen verkleistern, die lösliche sich wasserklar lösen. Nach meinen Erfahrungen lassen sich aber auch 2—3%ige wasserklare Lösungen von raffinierter Stärke herstellen. Ich habe durchweg 2%ige Lösungen verwendet und diese so bereitet, daß ich die Stärke mit wenig kaltem Wasser verrieb und dann in die nötige Menge siedenden Wassers unter Umrühren eingoß. So erfolgt die Lösung sofort. Zweckmäßig kühlt man dann rasch ab, um die hydrolytische Spaltung der Stärke möglichst gering zu halten. Ich habe derartige Lösungen bis zu vier Wochen, teilweise bei großer Sommerhitze, in offenen, aber enghalsigen Gefäßen stehen lassen, ohne daß ein Verderben eintrat. Allerdings trübt sich die Lösung mit der Zeit, und es erfolgt auch ein kleiner Absatz, ohne daß die Gebrauchsfähigkeit aber irgendwie leidet.

Über das Verhalten der Stärkelösung bei der Titration ist soviel wie nichts bekannt. Wohl existiert eine größere Arbeit von MEINEKE¹ über die Genauigkeit der Reaktion zwischen Jod und Stärkelösung, die aber für die maßanalytischen Versuche kaum in Betracht kommt. Für mich handelte es sich besonders darum, festzustellen, ob die verschiedenen Arten der Stärkelösung innerhalb der Versuchsfehler gleichwertig sind, und ob die Menge der Stärkelösung irgendwelchen Einfluß auf die Genauigkeit der Ergebnisse hat. Es war sehr wohl denkbar, daß eine größere Stärkemenge einen Überschufs von Thiosulfat beanspruche, um alles Jod abzugeben. Bei Versuchen, wo stets dieselben Mengen Bichromat, Jodkalium und Salzsäure verwendet wurden, sind verbraucht worden:

1. Bei Anwendung von raffinierter Stärke:
25.32 25.33 25.36 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.34 ccm;
2. Bei Verwendung von Jodzinkstärke MERCK:
25.37 25.35 25.36 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.36 ccm;
3. Bei Verwendung löslicher Stärke nach ZULKOWSKY von SCHUCHART:
25.38 25.36 25.34 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.36 ccm;
4. Bei Verwendung löslicher Ozonstärke:
25.36 25.34 25.33 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.34 ccm;

¹ *Chem. Ztg.*, 18, 157, vergl. auch LONNES, *Zeitschr. anal. Chem.* (1896) 33, 409.

Es läßt sich also mit Sicherheit kein Unterschied in der Brauchbarkeit der verschiedenen Lösungen feststellen. Bei allen diesen Versuchen wurden je 2 ccm Stärkelösung verwendet, und zwar die raffinierte und die lösliche Stärke in 2% iger Lösung; der Gehalt der ZULKOWSKY'schen Lösung ist nicht genau anzugeben, die Jodzinkstärkelösung ist bekanntlich 0.4% ig.

Um festzustellen, ob die Menge der Stärkelösung einen Einfluss ausübt, habe ich noch in gleicher Weise einige Proben unter Zusatz von je 25 ccm 2% iger raffinierter Stärkelösung titriert und dabei verbraucht:

25.35 und 25.35 ccm Thiosulfat,

während nach obiger Reihe 1. 25.34 ccm verbraucht wurden.

Einfluss der Zeit auf die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Oxydationsmitteln.

Für die Beurteilung der Ergebnisse ist es noch wichtig, den Einfluss der Zeit zu kennen. Es blieb festzustellen, ob die Reaktion zwischen der Chromsäure z. B. und dem Jodwasserstoff sich momentan vollzieht oder ob das Gemisch längere Zeit stehen mufs. In letzterem Falle blieb festzustellen, ob Jodwasserstoff durch Einwirkung des Luftsauerstoffes oxydiert werden würde. Ich mischte je 25 ccm $\frac{1}{20}$ Bichromatlösung, 20 ccm $\frac{2}{10}$ Jodkaliumlösung und 20 ccm Salzsäure 1 : 4. Wurde die Mischung sofort titriert, so wurden verbraucht:

25.34 25.38 25.38 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.37 ccm;

und bei einer zweiten Versuchsreihe:

25.36 25.37 25.36 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.36 ccm;

nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen wurden verbraucht:

25.39 25.39 25.36 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.38 ccm;

nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen:

25.38 25.37 25.34 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.36 ccm.

Es macht sich also hier kein Einfluss bemerkbar.

Nach 2 stündigem Stehen wurde aber gefunden:

25.37 25.29 25.22 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.29 ccm;

mithin wurde weniger Jod gefunden, was sich in einfacher Weise dadurch erklärt, daß sich Jod verflüchtigt, trotzdem die Flaschen mit Glasstopfen verschlossen waren. Durch weitere Versuche wurde denn auch festgestellt, daß aus Flaschen mit Jodlösung thatsächlich Jod entweicht, wenn die Stopfen nicht trocken in den Hals eingesetzt werden. Waren die Stopfen trocken eingesetzt, so wurden nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Stehen verbraucht:

25.38 25.37 25.44 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.40 ccm.

Es scheint ein längeres Stehen der Proben vor dem Titrieren also nicht ratsam, wenngleich der Einfluss nicht sehr beträchtlich ist, solange, wie es hier geschah, im zerstreuten Lichte eines trüben Tages gearbeitet wurde. Unmittelbares Sonnenlicht muß unter allen Umständen vermieden werden.

Einfluss des Luftgehaltes.

Es war noch weiterhin zu prüfen, inwieweit der Luftgehalt des Wassers oder der Lösungen auf die saure Jodkaliumlösung einwirkt. Es wurden deshalb 3 Flaschen beschickt mit je 25 ccm Wasser, 20 ccm $\frac{2}{10}$ Jodkaliumlösung und 20 ccm Salzsäure 1:4. Dann wurden nach 2—3 Minuten 2—3 ccm Stärkelösung hinzugefügt und tüchtig, aber kurz umgeschüttelt. Alles blieb farblos. Nach weiteren 2—3 Minuten trat eine ganz leichte Bläuung auf. Ein Zusatz von je 0.1 ccm $\frac{1}{200}$ Thiosulfatlösung beseitigte die Färbung, die nach Verlauf von 25 Minuten wieder erschien. Da 0.1 ccm $\frac{1}{200}$ Thiosulfatlösung 0.01 ccm $\frac{1}{20}$ Thiosulfatlösung entsprechen, kommt bei den gewählten Verhältnissen der Luftgehalt der Flüssigkeiten nicht in Betracht. Bei sehr verdünnten Lösungen ist Vorsicht geboten, und man wird diese zweckmäßiger durch Verdünnen aus konzentrierten Lösungen darstellen. Nebenbei lassen diese Versuche erkennen, daß beim Arbeiten mit sehr verdünnten Thiosulfatlösungen überhaupt der Luftgehalt nicht vernachlässigt werden kann.

Wenn nun auch bei den oben beschriebenen Versuchen der Einfluss der Luft nicht in Betracht kommt, so könnte er doch bei der Titerstellung mit Kaliumbichromat auftreten. Denn wie aus den Versuchen von OSTWALD¹ hervorgeht, hat die Chromsäure einen außerordentlich beschleunigenden Einfluss auf die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff. Es ist deshalb von vornherein nicht ausgeschlossen, daß sie einen beschleunigenden Einfluss auch auf die Reaktion zwischen dem im Wasser gelösten Sauerstoff und dem Jodwasserstoff ausübt. Hierdurch würden aber die Mengen des ausgeschiedenen Jods ganz erheblich vermehrt werden können, denn in den vorhandenen 100 ccm Flüssigkeit sind bei 15° und vollständiger Sättigung mit Luft 1.3 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Sauerstoff zur Verfügung, also 5% des überhaupt in Reaktion tretenden. Es ist ohne weiteres klar, daß dieser Sauerstoff nicht sämtlich in Reaktion tritt. Ich komme später auf diesen Punkt zurück und erwähne hier nur, daß

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) 2, 137.

thatsächlich ein beschleunigender Einfluss durch das Kaliumbichromat auf die Reaktion Luft-Jodwasserstoff merkbar wird.

Dafs ich trotzdem das Kaliumbichromat als Vergleichssubstanz benutzte, beruht auf der erst nachträglichen Erkenntnis dieser Beschleunigung. Praktisch ist die Brauchbarkeit des stets gleichmäfsig in Anwendung gekommenen Bichromats als Vergleichssubstanz durch die nachstehenden Versuchsreihen genügend erwiesen.

Von vornherein möchte ich aber betonen, dafs die Abweichungen, wie sie im folgenden für viele Substanzen gefunden sind, Abweichungen vom Werte der Vergleichssubstanz, nicht vom Normalwerte, vorstellen, also einer Korrektur bedürfen, die dem Unterschied dieser beiden Werte entspricht.

Versuchsanordnung.

Bezüglich der Ausführung der jodometrischen Bestimmungen möchte ich noch die Notwendigkeit betonen, unter allen Umständen, wenn freies Jod titriert wird, in Flaschen zu arbeiten. Es mag dies vielleicht übertrieben erscheinen. Die Münchener Anleitung läfst die Titerstellung mit Kaliumbichromat im Becherglase vornehmen und schreibt sogar beim Einbringen der Chromatlösung tüchtiges Umschütteln vor. Ich gebe folgende Zahlen:

Chromat, in Flaschen titriert, verbrauchte:

25.66 25.67 25.68, Mittel: 25.67 ccm Thiosulfat,

wobei der Fehler der einzelnen Bestimmung 0.01 ccm ist; dieselbe Lösung mit demselben Thiosulfat im Becherglase titriert, wobei nicht einmal umgeschüttelt wurde, verbrauchte:

25.59 25.45 25.53, Mittel: 25.52 ccm Thiosulfat.

Bei dieser Bestimmungsreihe ist der Fehler der einzelnen Bestimmung 0.07 ccm.

Nicht nur also geht bei der Bestimmung im Becherglase Jod verloren, die Zahlen unter einander weichen auch in durchaus unzulässiger Weise ab.

Das Verhältnis zwischen Jod und Jodkalium nach den beiden Verfahren ist, wie ausdrücklich bemerkt sei, ungefähr gleich. Die Münchener Anleitung arbeitet aber in gröfserer Verdünnung; es war deshalb möglich, dafs bei gröfserem Jodkaliumzusatz auch im Becherglase bessere Resultate gewonnen wurden. Ich setzte daher die doppelte Menge Jodkalium zu und verbrauchte bei Versuchen in der Flasche und im Becherglase gleiche Mengen. Es ist also dann der Dampfdruck des Jods genügend herabgesetzt.

Die Oxydationsmittel.

Kaliumbichromat.

Für die weiteren Versuche kam es darauf an, irgend eine Substanz auszuwählen, um damit den Titer der Thiosulfatlösung innerhalb bekannter Fehlergrenzen stets von neuem einstellen zu können. Ich habe, weil mit dem Salz seit Jahren vertraut, hierzu das Kaliumbichromat¹ gewählt und zunächst festgestellt, welche Gleichmäßigkeit mit verschiedenen Proben aus einem und demselben in größerer Menge dargestellten Präparat zu erzielen war. Ich habe nun an demselben Tage — 16. Februar — folgende Versuchsreihen ausgeführt:

1. Lösung am 21. Januar bereitet. 0.9829 g $K_2Cr_2O_7$ gelöst bei 15° zu 1000 ccm; davon titriert je 49.88 ccm; verbraucht:

19.95 19.96 19.93 19.96, Mittel: 19.95 ccm Thiosulfat;

$$f = 0.7 \text{ ‰}, F = 0.35 \text{ ‰}.$$

Hieraus berechnet:

$$Na_2S_2O_3 = 20.00 \text{ Liter.}$$

2. Lösung bereitet am 6. Februar, aufgefüllt am 14. Februar. 2.4573 g $K_2Cr_2O_7$ abgewogen; gelöst bei 17.5° zu 1000 ccm; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.95 24.92 24.98 24.91 24.93, Mittel: 24.94 ccm Thiosulfat;

$$f = 1 \text{ ‰}, F = 0.5 \text{ ‰}.$$

Hieraus:

$$Na_2S_2O_3 = 20.08 \text{ Liter.}$$

3. Lösung frisch bereitet; abgewogen 2.4573 g, bei 17.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.90 24.94 24.91 24.92 24.95, Mittel: 24.92 ccm Thiosulfat;

$$f = 0.8 \text{ ‰}, F = 0.4 \text{ ‰}.$$

Hieraus:

$$Na_2S_2O_3 = 20.01 \text{ Liter.}$$

4. Frisch bereitete Lösung, 2.4571 g, $K_2Cr_2O_7$ abgewogen und bei 17.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.96. 24.99 24.99 24.98 24.98, Mittel: 24.98 ccm Thiosulfat;

$$f = 0.5 \text{ ‰}, F = 0.1 \text{ ‰.}^\dagger$$

Hieraus:

$$Na_2S_2O_3 = 20.06 \text{ Liter.}$$

5. Frisch bereitete Lösung, 2.4576 g $K_2Cr_2O_7$ abgewogen und bei 17.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.99 24.96. 24.97 24.98 24.99, Mittel: 24.98 ccm Thiosulfat;

$$f = 0.5 \text{ ‰}, F = 0.2 \text{ ‰}.$$

Hieraus

$$Na_2S_2O_3 = 20.06 \text{ Liter.}$$

¹ Dieses Salz ist zuerst von ZULKOWSKY, *Journ. pr. Chem.* 103, 362, zur Titerstellung empfohlen. Vergl. S. 450.

6. Frisch bereitete Lösung, 2.4579 g $K_2Cr_2O_7$ abgewogen und bei 17.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.96 24.99 24.97, Mittel: 24.97 ccm Thiosulfat;

$$f = 0.6 \text{ ‰}, F = 0.4 \text{ ‰}.$$

Hieraus:

$$Na_2S_2O_3 = 20.05 \text{ Liter.}$$

Es ergibt sich also aus

1. 20.00 Liter	4. 20.06 Liter
2. 20.08 „	5. 20.06 „
3. 20.01 „	6. 20.05 „

im Mittel: 20.04 Liter

und als Fehler der einzelnen Reihen:

$$f = 1.3 \text{ ‰}, F = 0.6 \text{ ‰}.$$

Die erzielte Genauigkeit beträgt also für die einzelne Versuchsreihe nur 1.3 ‰, ist also ganz merklich geringer geworden durch den Einfluß der Substanz. Diese Versuchsreihe läßt unmittelbar die Genauigkeit beurteilen, die einschließlicb aller Fehlermöglichkeiten, insbesondere auch der der Substanz, erreichbar ist.

Ich will hier erwähnen, daß das verwendete Kaliumbichromat dreimal umkrystallisiert, bei 100° getrocknet, dann gepulvert, nochmals getrocknet und in eine zuvor erwärmte Glasflasche eingefüllt worden war. Es wird wohl kaum möglich sein, eine wesentlich höhere Genauigkeit zu erreichen. — Weshalb das Salz nicht bei höherer Temperatur als 100° getrocknet wurde, werde ich später besprechen.

Ich lasse nun die Vergleichung verschiedener Bichromate folgen. Bei allen Versuchsreihen wurde derselbe Maßkolben verwendet und dieselbe Pipette. Die abgewogenen Substanzmengen und die Temperaturen unterschieden sich in kaum merklicher Weise.

1. Das oben besprochene Präparat; abgewogen 2.4577 g; bei 16° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.76. 24.74 24.75 24.78 24.78, Mittel: 24.76 ccm,
reduziert auf $\frac{1}{30}$ normal: 24.73 ccm, $F = 0.3 \text{ ‰}$.

2. Firma A., *pro analysi*; abgewogen 2.4571 g; bei 14.8° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.76 24.71 24.73 24.77 24.74, Mittel: 24.74 ccm,
reduziert auf $\frac{1}{30}$ normal: 24.71 ccm, $F = 0.4 \text{ ‰}$.

3. Firma A., Pharm. Germ.; abgewogen 2.4586 g; bei 14.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.75 24.73 24.74 24.74 24.74, Mittel: 24.74 ccm,
reduziert auf $\frac{1}{30}$ normal: 24.72 ccm, $F = 0.0 \text{ ‰}$.

4. Firma A, „*fusum*“; abgewogen 2.4585 g; bei 13° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.63 24.64 24.64 24.66, Mittel: 24.64 ccm,
reduziert: 24.62 ccm, $F = 0.2 \text{ ‰}$.

An einem anderen Tage mit einem anderen Thiosulfat wurden folgende Reihen ausgeführt:

1. Das zur ersten Versuchsreihe benutzte Bichromat; abgewogen 2.4577 g; bei 16° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.84. 24.87 24.85 24.84 24.82, Mittel: 24.84 ccm,
reduziert: 24.81 ccm, $F = 0.1 \text{ ‰}$.

2. Produkt von Herrn Dr. PAUL; abgewogen 2.4574 g; bei 16.8° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.83 24.83 24.85 24.84 24.84, Mittel: 24.84 ccm,
reduziert: 24.81 ccm, $F = 0.0 \text{ ‰}$.

3. Präparat der Firma A.,¹ „*fusum*“; abgewogen 2.4575 g; bei 15.9° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.79 24.72 24.75 24.77 24.75, Mittel: 24.76 ccm,
reduziert: 24.74 ccm, $F = 0.5 \text{ ‰}$.

4. Dasselbe Präparat, von mir umkrystallisiert; abgewogen 2.4578 g; bei 16° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.81 24.85 24.85 24.85 24.82, Mittel: 24.84 ccm,
reduziert: 24.81 ccm, $F = 0.4 \text{ ‰}$.

Schließlich verglich ich noch mein mehrfach umkrystallisiertes Produkt mit dem eines Praktikanten und fand:

1. Abgewogen 2.4571 g; bei 15° gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.71 24.69 24.70 24.71 24.70, Mittel: 24.70 ccm; $F = 0.2 \text{ ‰}$.

2. Abgewogen 2.4577 g; bei 15° gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.71 24.73 24.76 24.71 24.76, Mittel: 24.73 ccm; $F = 0.5 \text{ ‰}$.

Die Resultate stellen sich noch besser als früher, der Fehler zwischen den einzelnen Präparaten derselben Reihe liegt unter 1 ‰ , wenn man vom geschmolzenen Präparat absieht.

Um zu erkennen, ob die Reinigung der käuflichen Sorten leicht vor sich geht, wurde folgendes versucht:

Nach KRAUCH, S. 157, enthalten die gewöhnlichen Sorten des käuflichen Bichromats oft erhebliche Mengen Schwefelsäure; sie sind nach ihm 98—99%ig und kommen mit einem garantierten CrO_3 -Gehalt von 68% in den Handel. Reines Bichromat enthält 67.995% CrO_3 ;² ein garantierter Gehalt von 68% Chromsäure in einem Präparat, das nur 98—99% Bichromat enthält, kann aber offenbar nur bei garantiert reinen Reagentien vorkommen. Nach

¹ Das Präparat löste sich nicht klar im Wasser.

² K=39.14; Cr=52.15; O=16.

meinen Erfahrungen ist auch das „käufliche“ Bichromat viel besser als sein Ruf. Ein von unserem ständigen Lieferanten bezogenes Präparat, das nebenbei bemerkt etwa nur die Hälfte des reinen Präparates kostet, zeigte nur einen Unterschied von 2⁰/₁₀₀. Es verbrauchten nämlich 25 ccm K₂Cr₂O₇ — Ph. G. MERCK — in ¹/₂₀-norm. Lösung:

25.25 25.24 25.26, Mittel: 25.25 ccm Thiosulfatlösung,

und das käufliche in ganz gleich bereiteter Lösung:

25.22 25.21 25.11, Mittel: 25.21 ccm Thiosulfatlösung.

Ich habe dann von einer anderen Firma, bei der ich mit großer Wahrscheinlichkeit das schlechteste Handelspräparat erwarten konnte,¹ solches bezogen, und die Prüfung ergab:

25.12 25.18 25.11, Mittel: 25.12 ccm statt 25.29 für möglichst reines Salz, also einen Unterschied von nur 7⁰/₁₀₀.

Dafs übrigens selbst die unreinsten Handelspräparate ohne alle Mühe durch einmaliges Umkrystallisieren in völlig brauchbaren Zustand übergeführt werden können, zeigt folgender Versuch:

150 g reines Bichromat wurden mit 8 g Kaliumsulfat gemischt, so dafs ein Bichromat mit 5% Kaliumsulfat vorlag. Nach einmaligem Umkrystallisieren brauchte das Salz:

25.29 25.30 25.28, Mittel 25.29 ccm,

während eine gleichzeitig untersuchte, in ganz gleicher Weise hergestellte reine Bichromatlösung genau den gleichen Wert ergab.

Kaliumchromat.

Dieses Salz ist von CRISMER² als Titersubstanz vorgeschlagen. Die hiergegen gemachten Einwendungen von ZULKOWSKY, dafs nämlich die Reaktion zu langsam verlaufe, sind bereits von MEINKE³ zurückgewiesen. Es ist nur nötig, Jodkalium und Säure in genügendem Überschusse zuzusetzen. Das Kaliummonochromat hat vor dem Bichromat den Vorzug eines höheren Äquivalentgewichtes und den, sehr leicht löslich zu sein. Ein Bedürfnis, ein noch größeres Äquivalentgewicht zu verwenden, liegt aber nicht vor, und die Löslichkeitsverhältnisse des Bichromats verursachen zwar eine

¹ Diese Erwartung erwies sich als richtig, das Präparat enthielt eine Anzahl Falschfälschungen beigemischt.

² Ber. deutsch. chem. Ges. (1884) 17, 642.

³ Lieb. Ann. (1890) 261, 346.

kleine Unbequemlichkeit bei Herstellung der Lösungen; aber gerade in ihnen liegen die Vorzüge des Bichromats begründet. Denn während dieses Salz durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser sich ohne bedeutenden Verlust einer für den Gebrauch sicher stellenden Reinigung unterziehen läßt, ist das Monochromat kaum in dieser Weise umkrystallisierbar. Abgesehen davon, daß eine sehr wesentliche Verunreinigung, das Kaliumsulfat, durch Umkrystallisieren überhaupt nicht entfernt werden kann, weil es mit dem Chromate ein isomorphes Gemisch bildet, lösen bei Siedetemperatur sich 81.8 Teile, bei 10° 62.1 Teile; es fallen also aus der vollständig gesättigten Lösung noch nicht 25% beim Abkühlen wieder aus.

Ich habe zunächst folgende Chromate untersucht (sie wurden sämtlich mit der gleichen Thiosulfatlösung gemessen, von der $\frac{1}{20}$ Kaliumbichromat 24.91 ccm verbrauchte):

1. Firma A., „pro analysi“:

24.78 24.83 24.80, Mittel: 24.80 ccm, und
24.80 24.78 24.81, Mittel: 24.80 ccm.

2. Firma A., „pro analysi“, gepulvert und bei 100° getrocknet; die Gewichtsabnahme betrug bei rund 18 g nur 5 mg:

24.81 24.85 24.80, Mittel: 24.82 ccm.

3. Salz von Firma B.:

24.69 24.67 24.66, Mittel: 24.67 ccm.

4. Salz von Firma B., aus wässriger Lösung durch das gleiche Volumen Alkohol gefällt:

24.80 24.81 24.80, Mittel: 24.80 ccm.

Was zeigen also die gesamten Präparate mit Ausnahme des käuflichen Präparates der Firma B.? Innerhalb der Grenze von 1% Übereinstimmung. Gegenüber dem Kaliumbichromat besaßen sie aber nur einen Wirkungswert von 99.56%.

Kaliumbijodat.

Das Kaliumbijodat ist zuerst von THAN in seiner Abhandlung über die Darstellung der volumetrischen Normallösungen empfohlen worden.¹ Nach ihm soll das Kaliumbijodat als Urmaß zur Prüfung des Kaliumbichromats, Jods, unterschwefligsauren Natriums und Kaliumpermanganats dienen. Er stellte fest, daß die Lösung sich jahrelang unverändert hielt, und stellte es nach MILLON's Verfahren dar. Nach zweimaligem Umkrystallisieren sei es rein und frei von KCl, bei dessen Anwesenheit es sich gelb färbt. Ich möchte

¹ Math. u. naturwissensch. Ber. aus Ungarn (1877) 7, 295.

hierzu bemerken, daß nach MILLON's Verfahren überhaupt kein KCl dem Salze beigemischt sein kann. THAN hat bereits untersucht, ob die ausgeschiedene Jodmenge beeinflusst wird durch die Verdünnung und durch die Menge der Salzsäure. Er findet, daß etwas weniger Jod ausgeschieden wird, wenn nicht viel Salzsäure vorhanden ist und stärker verdünnt wird. Konstant wird die Jodmenge bei überschüssiger Salzsäure. Dagegen soll bei Gegenwart von Schwefelsäure die Verdünnung ohne Einfluß sein. Der Unterschied in dem Verhalten der beiden Säuren rührt aber lediglich daher, daß THAN bei Schwefelsäure von vornherein mit sehr viel größeren Säurekonzentrationen arbeitet als bei der Salzsäure. Beim Vergleiche des Kaliumbijdats mit reinstem Jod findet er 0.18% mehr Jod aus dem Kaliumbijdod als berechnet.

Neuerdings hat MEINEKE¹ eine ausführliche Arbeit über das Kaliumbijdod veröffentlicht und auch hier festgestellt, daß sowohl bei dem Vergleich mit reinem Jod als auch mit Kaliumbichromat sehr zufriedenstellende Werte erhalten werden. MEINEKE empfiehlt das Kaliumbijdod nicht nur zur Titerstellung des Thiosulfats, sondern auch zur alkalimetrischen Titerstellung, ferner indirekt zur Titerstellung des Permanganats und der Silberlösung.

Er hebt auch hervor, daß das von MERCK bezogene Präparat ausserordentlich rein und gleichmäÙig sei. In zwei im Januar 1891 und November 1893 bezogenen Präparaten fand er 100.010 und 100.003% Bijdod. Mit Bezug darauf sagt er: „Die GleichmäÙigkeit dieser analytischen Daten spricht für die behauptete, ausnehmend groÙe Reinheit des jederzeit käuflichen Präparates, welche den im Dienste des praktischen Lebens stehenden Chemiker der groÙe Sorgfalt erfordernden, eigenen Darstellung der Verbindung überhebt.“

Ich habe zunächst einige Handelspräparate untersucht und dabei sehr eigenartige Erfahrungen gemacht. Ein Präparat von Firma C. gebrauchte in $\frac{1}{20}$ Normallösung

26.15 26.17 26.17, Mittel: 26.16 ccm Thiosulfat,

während eine Kaliumbichromatlösung, die unter ganz gleichen Verhältnissen dargestellt war,

25.42 25.44, Mittel: 25.43 ccm Thiosulfat

gebrauchte.

¹ Chemiker-Ztg. (1896) 19, 2.

Ein später bezogenes Präparat gebrauchte:

26.22 26.21 26.22, Mittel: 26.22 ccm Thiosulfat,

während das gleichzeitig untersuchte Kaliumbichromat

25.37 25.38 25.39, Mittel: 25.38 ccm Thiosulfat

verbrauchte. Das Bijodat hatte also einen 3⁰/₀₀ zu hohen Wirkungswert. Berechnet man unter der Annahme, daß das Bichromat den richtigen Titer der Thiosulfatlösung angiebt, das Äquivalent des sogenannten Bijodats, so erhält man Zahlen, die ungefähr der Formel des Bijodats weniger $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser entsprechen. Ungefähr aber entsprechen auch die gefundenen Werte den Zahlen, die bei Verwendung von Trijodat erhalten werden müßten. Voraussichtlich besteht das Salz der Firma C. größtenteils aus Trijodat; sein Aussehen — größere, rundliche Krystalle — unterscheidet es auch schon auf den ersten Blick scharf von allen Bijodaten, die ich gesehen habe.

Bijodat von Firma A. — garantiert rein, *pro analysi* — und Salz der Firma D. gaben ebenfalls ganz falsche Werte, hier aber nach der entgegengesetzten Seite. Ich führe folgende Zahlen an:

Kaliumbichromat:

25.42 25.44, Mittel: 25.43 ccm Thiosulfat;

Bijodat der Firma A.:

24.80 24.80 24.80, Mittel: 24.80 ccm Thiosulfat.

Ferner neu bezogenes Präparat der Firma A.:

24.90 24.96 24.96, Mittel: 24.94 ccm Thiosulfat;

während Kaliumbichromat beanspruchte:

25.52 25.47 25.51, Mittel: 25.50 ccm Thiosulfat.

Für beide Präparate ergibt die Rechnung ein Molekulargewicht von 395.5 und 398.5. Das entspricht etwa der Formel $\text{KHJ}_2\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Das Bijodat der Firma D. ergab bei verschiedenen Sendungen ungefähr gleiche Werte; es wurden beispielsweise gefunden:

25.22 25.24, Mittel: 25.23;

während Bichromat gebrauchte:

25.55 25.58 25.57, Mittel: 25.57.

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 395, also etwa 1.25⁰/₀ zu hoch. Eine andere Versuchsreihe mit anderem Salze ergab den gleichen Wert.

Unter diesen Umständen schien es gerechtfertigt, festzustellen,

ob das Kaliumbijodat etwa unter besonderen Bedingungen mit einem halben Mol. Wasser krystallisieren könne. Die Versuche sind aber fruchtlos geblieben; wie man sie auch abändert, man erhält stets wasserfreies Salz. Es liegt also bei dem Präparat lediglich eine Verunreinigung durch Kaliumjodat vor.

Da es mir durch einmaliges Umkrystallisieren zwar gelang, ein etwas besseres, aber doch bei weitem nicht reines Präparat herzustellen, und da das Umkrystallisieren des Kaliumbijodats recht verlustreich ist, habe ich, um reines Salz zu erhalten, folgende Wege eingeschlagen: einmal habe ich das Salz aus Kaliumjodat und Jodsäure bereitet, und zwar zu zwei Präparaten beide Male MERCK'sche Jodsäure, das eine Mal Jodat von KAHLBAUM, das andere Mal solches von MERCK verwendet. Jodsäure war beide Male in geringem Überschufs. Die so erhaltenen Präparate gebrauchten in $\frac{1}{20}$ Lösung:

Salz 1:

24.82 24.86 24.84, Mittel: 24.84 ccm Thiosulfat;

und bei einer neu bereiteten Lösung:

24.84 24.85, Mittel: 24.84 ccm Thiosulfat.

Salz 2 gebrauchte:

24.83 24.83, Mittel: 24.83 ccm Thiosulfat;

und bei einem neuen Versuche:

24.84 24.85 24.83, Mittel: 24.84 ccm Thiosulfat.

$\frac{1}{20}$ Bichromatlösung gebrauchte:

24.90 24.90 24.93, Mittel: 24.91 ccm Thiosulfat.

Das Bijodat hat also immerhin noch einen um beinahe 3‰ zu geringen Wirkungswert gegenüber dem Kaliumbichromat.

Um aus unbrauchbaren käuflichen Präparaten mit möglichst geringen Verlusten ein reines Salz darzustellen, habe ich auch folgendes Verfahren versucht: 126 g käufliches Salz wurden fein gepulvert, mit 100 g Wasser zwei Stunden lang geschüttelt, dann mehrere Male rasch mit kaltem Wasser durch Übergießen ausgewaschen und dann das Salz noch einmal der gleichen Behandlung unterzogen. Es wurden so 95 g Bijodat erhalten, die in $\frac{1}{20}$ Lösung gebrauchten:

24.85 24.83 24.85, Mittel: 24.84 ccm Thiosulfat,

während die Kaliumbichromatlösung 24.91 ccm gebrauchte. Mithin auch hier ein Unterschied von fast 3 ‰.

Ich habe das Salz deshalb noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisiert und dann verbraucht:

24.84 24.81 24.84, Mittel: 24.83 ccm Thiosulfat,

während $\frac{1}{20}$ Kaliumbichromatlösung 24.90 ccm verbrauchte. Mithin ein Wirkungswert von 99.68 ‰.

Das Salz hat sich also durch Umkrystallisieren nicht weiter geändert.

Einige Worte über das Verhalten des Bijodats in der Wärme möchten noch am Platze sein, da MEINEKE a. a. O. das Trocknen des Bijodats bei 100—120° empfohlen hat und CLASSEN, Titrimethoden, S. 112, diese Empfehlung in weitere Kreise getragen hat. Ich habe Kaliumbijodat verschiedenster Herkunft bei 90° nur zu trocknen versucht, glaube aber nach meinen Erfahrungen davor warnen zu müssen, das Salz selbst dieser Temperatur anders als nur kurze Zeit auszusetzen. Denn es zersetzt sich bei dieser Temperatur nicht unbeträchtlich, wenn auch in durchaus ungleicher Weise. Ein Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum genügt jedenfalls vollkommen, sodaß ein darauf folgendes Erhitzen von 1—2 Stunden keinen weiteren Gewichtsverlust ergibt.

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß man sich auf käufliches Bijodat durchaus nicht verlassen darf, daß aber seine Darstellung aus Jodsäure und Jodat nicht besondere Sorgfalt erfordert. Bei der großen Löslichkeit der Jodsäure und der ziemlich geringen des Bijodats genügt ein einmaliges Umkrystallisieren, um reines Salz zu erhalten. Bedingung ist ein nicht zu großer Überschufs von Jodsäure; Kaliumjodat darf nicht überschüssig sein.

Jodate.

Die Jodate — in Betracht kommen einzig und allein Kaliumjodat und Natriumjodat — sind meines Wissens nicht direkt als Titersubstanz vorgeschlagen worden. Nur findet sich bemerkt gegenüber der Empfehlung des Kaliumbijodats, daß es besser sei, das Kaliumjodat statt des erst daraus darzustellenden Bijodats anzuwenden.

Das Natriumjodat krystallisiert nach RAMMELSBERG mit 1 Mol. Wasser, das bei 150° entweichen soll. Da es nach MILLON bei einer Temperatur der Lösung von über 70° wasserfrei ausfällt, muß

es schon bei dieser Temperatur sein Wasser verlieren. In der That wird es bei 90° langsam wasserfrei, und zwar verloren 5.5928 g KAHLBAUM'sches Präparat 0.4654 g Wasser, mithin 8.32% , während nach der Formel sich berechnen 8.34% . Bei weiterem Erhitzen verliert das Salz anscheinend auch Sauerstoff.

Kaliumjodate verschiedener Herkunft erlitten bei 90° keinen nennenswerten Verlust. Es soll bekanntlich wasserfrei krystallisieren.

Verschiedene Versuchsreihen ergaben:

Kaliumbichromat verbrauchte:

25.48 25.48 25.47, Mittel: 25.48 ccm Thiosulfatlösung;

Kaliumjodat der Firma B.:

25.34 25.33 25.34, Mittel: 25.34 ccm Thiosulfatlösung;

Kaliumjodat der Firma D.:

25.35 25.41 25.39, Mittel: 25.38 ccm Thiosulfatlösung;

Es ergibt sich also ein Wirkungswert von 99.45 bzw. 99.61% gegenüber dem Kaliumbichromat.

Vom Natriumjodat war eine schwächere Lösung verwendet worden, da irrtümlich das Äquivalent auf wasserfreies Salz berechnet war; es wurden verbraucht:

23.28 23.28 23.27, Mittel: 23.28 ccm Thiosulfat.

Rechnet man diese Zahl auf $\frac{1}{20}$ Lösung um, so erhält man:

25.40 ccm Thiosulfat,

was einem Wirkungswerte von 99.68% entspricht.

Eine nach längerer Zeit ausgeführte Versuchsreihe gab für Kaliumbichromat:

24.91 ccm Thiosulfat;

Kaliumjodat der Firma D. bei einer schwächeren Lösung:

22.97 22.97 22.97, Mittel: 22.97 ccm Thiosulfat;

auf $\frac{1}{20}$ Lösung reduziert: 24.84 ccm Thiosulfat;

also einen Wirkungswert von 99.72% .

Natriumjodat der Firma D. gab bei zwei verschiedenen Lösungen:

22.74 22.74, Mittel: 22.74 ccm; und

22.77 22.73 22.76, Mittel: 22.75 ccm;

Gesamtmittel: 22.75 ccm Thiosulfat;

auf $\frac{1}{20}$ Lösung reduziert: 24.82 ccm Thiosulfat;

also einen Wirkungswert von 99.65% gegenüber Bichromat.

Bei dem Versuche, die Jodate durch Umkrystallisieren zu reinigen, wurde kein Ergebnis erhalten. Umkrystallisiertes Kaliumjodat der Firma A. *pro analysi* gebrauchte:

25.85 25.82 25.86, Mittel: 25.84 ccm;

und umkrystallisiertes Präparat der Firma D:

25.83 25.83 25.83, Mittel: 25.83 ccm Thiosulfat.

Beide Präparate stimmen also unter sich überein; dagegen verbrauchte gleichzeitig titriertes Kaliumbichromat der Firma A. *pro analysi*:

25.92 25.94 25.94, Mittel: 25.93 ccm;

und Kaliumbichromat der Firma A. Ph. Germ.:

25.96 25.97 25.96, Mittel: 25.96 ccm Thiosulfat;

also beträgt der Wirkungswert der Jodate nur 99.56% von dem des Bichromats.

Bromate.

Ich will auch Kaliumbromat und Natriumbromat hier zusammen behandeln.

Das Kaliumbromat ist nicht eigentlich als Tittersubstanz für die Jodometrie vorgeschlagen worden; wohl aber giebt es in dem ursprünglichen KOPPESCHAR'schen Verfahren¹ und in der Abänderung von SEUBERT² die Grundlage für die Bestimmung des Phenols. Dafs man reines Kaliumbromat leicht darstellen kann, ist durch die Untersuchung von STAS nachgewiesen. Sein Verfahren, nachzuweisen, ob das Bromat frei von Bromid ist, scheint aber anfechtbar.³

Natriumbromat hat KEATSCHMER als Urtittersubstanz vorgeschlagen.⁴ Das bromsaure Kalium hat vor dem Natriumsalz den Vorzug besserer Löslichkeitsverhältnisse; es ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leicht löslich, läfst sich deshalb leicht umkrystallisieren und in kleinen Krystallen gewinnen. Das Natriumsalz hat in heifsem und kaltem Wasser wenig verschiedene Löslichkeit, kann deshalb nur durch Eindampfen und in derben Krystallen erhalten werden. In kleinen Krystallen läfst es sich leicht durch Fällen mit Alkohol gewinnen.

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* (1876) 15, 233.

² *Ebendasselbst* (1885) 24, 546.

³ WAGNER, „Maßanalytische Studien“ (Habilitationsschrift, Leipzig 1898).

⁴ *Arch. Pharm.* (1881) 18, 321.

Bei der Untersuchung stellt sich eine eigentümliche Schwierigkeit heraus; versetzt man die Lösung selbst eines anscheinend reinen, von Kaliumbromid freien Bromats in üblicher Weise mit Salzsäure, so bekommt man sofort eine Gelbfärbung, der Geruch nach Brom tritt auf, und beim Titrieren werden durchaus schwankende und zu niedrige Werte erhalten. Vermeiden läßt sich der hierdurch entstehende Fehler, wenn man die Lösung erst mit Jodkalium versetzt und dann ansäuert. Ein Präparat, das zuerst folgende Zahlen ergab:

24.64 24.70 24.72,

gab, als zuerst Jodkalium zugesetzt wurde:

24.79 24.83 24.80.

Ich habe folgende Verbindungen untersucht; es gebrauchte hierbei $\frac{1}{20}$ -norm. Kaliumbichromatlösung:

24.95 ccm Thiosulfat.

Kaliumbromat *purissimum*, Firma B. auf besondere Bestellung frei von Bromkalium geliefert:

24.79 24.83 24.80, Mittel: 24.81 ccm, Wirkungswert: 99.47 %.

Kaliumbromat, Firma B., Pharm. Germ. 3:

23.85 23.81 23.83, Mittel: 23.83 ccm, Wirkungswert: 95.52 %.

Dasselbe Salz, einmal umkrystallisiert:

24.41 24.42 24.41, Mittel: 24.41 ccm, Wirkungswert: 97.83 %.

Präparat von Firma A., ohne Bezeichnung:

24.59 24.58 24.58, Mittel: 24.58 ccm, Wirkungswert: 98.51 %.

Die Handelspräparate lassen hiernach ziemlich viel zu wünschen übrig. Es ist aber mit geringer Mühe möglich, sich ein reines Präparat zu verschaffen, indem man umkrystallisiert, bis der Titer sich nicht mehr ändert.

Von Natriumbromaten habe ich bei gleichem Titer der Thiosulfatlösung untersucht:

Firma A., *pro analysi*:

24.87 24.87 24.87, Mittel: 24.87 ccm, Wirkungswert: 99.68 %.

Firma A., *purissimum*:

24.89 24.89 24.87, Mittel: 24.88 ccm, Wirkungswert: 99.72 %.

Firma D.:

24.52 24.50, Mittel: 24.51 ccm, Wirkungswert: 98.24 %.

Präparat von Firma B., aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt:

24.78 24.79 24.79, Mittel: 24.79 ccm, Wirkungswert: 99.86 ‰.

Ein zweites Präparat in gleicher Bereitung:

24.70 24.70 24.70, Mittel: 24.70 ccm, Wirkungswert: 99.00 ‰.

Diese Ergebnisse sind, wie man sieht, wenig empfehlend für das Salz.

Zusammenfassung.

Betrachtet man die Ergebnisse bei den einzelnen Oxydationsmitteln im Vergleich mit dem Kaliumbichromat, so stellt sich der eigentümliche Umstand heraus, daß alle anderen einen kleineren Wirkungswert zeigen, als das Kaliumbichromat, und das trotz wiederholten Umkrystallisierens der reinsten Produkte eine Änderung nicht mehr zu erzielen ist. Man muß deshalb entweder annehmen, daß alle die verschiedenen Salze hartnäckig fremde Bestandteile festhalten, die ihren Wirkungswert um rund 3‰ herabdrücken, oder aber man muß annehmen, daß irgend ein Umstand die mit Kaliumbichromat erhaltenen Werte zu hoch ausfallen läßt. Eine Verunreinigung dieses Salzes kann wohl nicht vorliegen, da die einzig in Betracht kommende freie Chromsäure beim wiederholten Umkrystallisieren verschwinden müßte, und von einem Salze, das relativ mehr Chromsäure enthält als das Bichromat, kann als Verunreinigung auch nicht die Rede sein. Zwar existiert ein Trichromat $K_2Cr_3O_{10}$, ja sogar ein Tetrachromat $K_2Cr_4O_{13}$, aber beide Salze werden beim Umkrystallisieren zersetzt. Wohl aber muß ein anderer Umstand eingehender Überlegung unterzogen werden. Die Lösungen der Chromsäure, also auch die angesäuerte Lösung des Bichromats, wirkt nach OSTWALD¹ außerordentlich katalytisch beschleunigend auf die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff. Man darf also annehmen, daß diese Beschleunigung auch erfolgt für die Einwirkung von Sauerstoff, welcher in allen Flüssigkeiten gelöst ist, auf Jodwasserstoff. So könnte der höhere Wirkungswert des Kaliumbichromats erklärt werden. Auffällig erscheint aber zunächst, daß das Kaliumbichromat auch gegenüber dem Kaliummonochromat eine stärkere Oxydationswirkung besitzt, trotzdem hier doch dieselben Verhältnisse vorliegen sollten. Es kann aber vielleicht aus dem Kaliumchromat zunächst die eigentliche Chromsäure abgeschieden werden, die erst nach einiger Zeit unter Wasserabspaltung in die

¹ Zeitschr. phys. Chem. (1888) 2, 137.

Dichromsäure übergeht. Dafs diese letztere in der Lösung der Chromsäure regelmäfsig vorhanden ist, hat OSTWALD¹ nachgewiesen. Ich habe zunächst versucht, Kaliumchromatlösungen von bekanntem Gehalte in üblicher Weise anzusäuern und erst nach 15 Stunden das Jodkalium zuzufügen. Statt des erwarteten höheren Wirkungswertes, der der Dichromsäure entspräche, erhielt ich aber einen beträchtlich geringeren Wert. Die Lösung an sich verbrauchte:

24.93 24.91 24.91, Mittel: 24.91 ccm Thiosulfat,

nach dem Stehen mit Salzsäure aber nur:

24.80 24.81 24.81, Mittel: 24.81 ccm Thiosulfat.

Diese Abnahme um etwa 4⁰/₁₀₀ findet ihre Erklärung in einfachster Art wohl durch die Annahme einer Einwirkung der Chromsäure auf die Salzsäure und eines Entweichens von Chlor.

Dieser Weg ist also nicht gangbar. Es wurde deshalb für den vermuteten langsamen Übergang der Chromsäure in Dichromsäure ein anderer Beweis versucht. Kaliummonochromat und zum Vergleiche eine gleich konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat wurden mit Schwefelsäure angesäuert. Dann wurde die elektrische Leitfähigkeit bestimmt und das Gemisch nach 12 Stunden wieder untersucht. Hierbei ergab sich nicht die geringste Änderung.

Es erübrigte nun noch zu zeigen, dafs bei möglichstem Ausschlufs von Sauerstoff der Wirkungswert des Kaliumbichromats auf den der anderen Oxydationsmittel herabging.

Über die wahrscheinliche Ursache der höheren Wirkung des Kaliumbichromats.

Zu dem Ende wurde die Bichromatlösung mit Wasser und Schwefelsäure — Salzsäure war hier wegen der Reaktion mit Chromsäure ausgeschlossen — in ein Kölbchen gebracht, wie es im OSTWALD'schen Laboratorium zur Zerstörung organischer Substanzen bei der gerichtlichen Analyse gebraucht wird, also einen Erlenmeyer mit bajonettartigem, seitlichem Ansatz. Durch diesen wurde durch Schwefelsäure und Watte getrocknete Kohlensäure eingeleitet; drei Kölbchen wurden hinter einander geschaltet. Nach einstündigem Durchleiten wurde die Jodkaliumlösung zugegeben, die ebenfalls durch einstündiges Durchleiten von Kohlensäure von Luft befreit worden war.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) 2, 78.

Es wurden folgende Thiosulfatmengen gebraucht:

21.26 21.30 21.31, Mittel: 21.29 ccm; $f=1.3\text{‰}$, $F=0.8\text{‰}$,

während bei gewöhnlicher Titration des Bichromats gebraucht wurden:

21.42 21.43 21.42, Mittel: 21.42 ccm; $f=0.7\text{‰}$, $F=0.02\text{‰}$.

Hiernach wurden in den lufthaltigen Lösungen mehr verbraucht im Mittel: 0.13 ccm, gleich 7‰ .

Bei den früheren Bestimmungen war der Wirkungswert des Thiosulfats um $3-4\text{‰}$ zu hoch gefunden worden, doch waren diese Versuche, soweit sie bis jetzt erwähnt sind, mit Salzsäure angestellt. Säuerte man mit Schwefelsäure an, so waren auch damals schon größere Unterschiede gefunden worden, z. B.:

Mit Schwefelsäure angesäuert:

21.35 21.40 21.37, Mittel: 21.37 ccm; $f=1.1\text{‰}$, $F=0.8\text{‰}$.

Mit Salzsäure angesäuert:

21.16 21.22 21.16, Mittel: 21.18 ccm; $f=1.7\text{‰}$, $F=1\text{‰}$.

Eine Wiederholung dieses Versuches ergab jetzt:

Bichromat mit Salzsäure:

21.02 21.02 21.06, Mittel: 21.03 ccm;

Bichromat mit Schwefelsäure:

21.10 21.11 21.06, Mittel: 21.09 ccm;

Bichromat mit Schwefelsäure, luftfrei:

20.97 20.98 20.99, Mittel: 20.98 ccm,

also ein Unterschied von 2 bzw. 5‰ bei luftfreien und lufthaltigen Lösungen.

Ich habe schliesslich noch feststellen müssen, daß die Befreiung der Flüssigkeiten von Luft nicht etwa in anderer Weise eine Verminderung des Wirkungswertes herbeiführt. Dies geschah durch Vergleich einer Kaliumbijdatlösung in lufthaltigem und in luftfreiem Zustande. Gefunden wurde:

Luftfrei . 21.11 21.14 21.16, Mittel: 21.14 ccm.

Luftaltig. 21.11 21.12 21.11, Mittel: 21.11 ccm.

Der Unterschied ist etwas beträchtlicher als die gewöhnliche Fehlergrenze, weil die lufthaltige Lösung etwas wärmer war.

In den Abhandlungen von MEINEKE und anderen, sowie in der Anleitung zur Mafsanalyse für das Münchener Laboratorium ist

vorgeschrieben, das Kaliumbichromat erst zum Schmelzen zu erhitzen oder doch auf die Schmelztemperatur zu bringen. Ich habe dies bei den von mir untersuchten Salzen unterlassen, weil bei dieser Forderung die Möglichkeit vorliegt, daß in Staubform beigemischte organische Substanzen reduzierend auf das Bichromat wirken. Eine sehr geringe Menge reduzierter Substanz, die sich im Gewichtsverlust kaum bemerkbar macht, kann aber schon eine erhebliche Minderung des Wirkungswertes verursachen. Denn das Verhältnis einer abgegebenen Sauerstoffmenge ist viel kleiner zum verfügbaren Sauerstoff als zum Gesamtgewicht der Substanz. Im Molekulargewicht 294.50 sind 4.8 g Sauerstoff verfügbar, wovon 1‰, nämlich 0.048 g Sauerstoff einen Gewichtsverlust von 0.048 auf 294.50, also von nur 0.16‰ ausmachen. Ein Gewichtsverlust von nur 0.48‰ kann also einen um 3‰ geringeren Wirkungswert hervorrufen. Unter diesen Umständen ist Vorsicht gewiß geboten. Die einzige Ursache, weshalb die Trocknung bei so hoher Temperatur notwendig wäre, könnten Wassereinschlüsse sein, die in groben Krystallen thatsächlich vorhanden sind. Daß solche aus fein verriebenem Salz bei 230° nicht weggehen, scheint schwer denkbar. Und bei dieser Temperatur habe ich das Salz ohne nennenswerten Gewichtsverlust getrocknet und ohne Änderung des Wirkungswertes. Es verlor bei 230° nach dreistündigem Erhitzen:

9.1697 10.7111 8.4232 g — Probe 2 nur im Exsiccator getrocknet — 2—3 mg, also 0.2—0.3‰, nachdem sie vorher bei 100° getrocknet waren. Bei einer anderen Versuchsreihe sanken die Gewichte beim Trocknen bei 230° für das bei 100° vorge-trocknete Salz von 27.2895 auf 27.2892 und von 37.5290 auf 37.5208 g.

Gegen ein notwendiges scharfes Trocknen spricht auch die Identität der Ergebnisse bei Kalium- und Ammoniumbichromat. Das letztere kann natürlich nicht auf hohe Temperaturen erhitzt werden.¹

Auch MEINEKE findet gleichen Wirkungswert zwischen geschmolzenem Kaliumbichromat und nur getrocknetem Ammoniumbichromat. Ich kann mich aber auf seine Angaben nicht stützen, weil ich seine andere Behauptung: Identität des Wirkungswertes der genannten Chromate und des Kaliumbijodats für falsch erklären

¹ Gefunden für Kaliumbichromat: 21.03 21.04 21.05, Mittel: 21.04.
Gefunden für Ammoniumbichromat: 21.04 21.02 21.02, Mittel: 21.03.

mufs. Ich habe daher zum Überflufs Kaliumbichromat geschmolzen, dann gepulvert und nochmals bei 100° getrocknet und folgendes gefunden.

Nur getrocknet; abgewogen 2.5030 g; gelöst zu 1000 ccm:

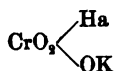
21.74 21.72 21.72, Mittel: 21.73 ccm Thiosulfat;

geschmolzen und getrocknet; abgewogen 2.5020 g; gelöst zu 1 Liter:

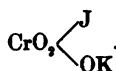
21.72 21.70 21.72, Mittel: 21.71 ccm Thiosulfat,

also ein Unterschied von 0.9⁰/₁₀₀, wovon 0.4⁰/₁₀₀ auf die gröfsere Substanzmenge kommen. Es bleibt also ein Unterschied von nur 0.5⁰/₁₀₀.

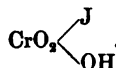
Es hat also das Kaliumbichromat thatsächlich einen um 3⁰/₁₀₀ zu hohen Wirkungswert, und wir können die Ursache in einer durch das katalytische Wirken des Salzes verursachten Oxydation von Jodwasserstoff durch die Luft sehen. Über den Mechanismus dieser Katalyse möchte ich eine Vermutung aussprechen, die allerdings noch der experimentellen Prüfung bedarf. Sie gründet sich auf die Existenz des PELIGOT'schen Salzes und der analogen Verbindungen mit Brom und Jod. Diese Verbindungen entstehen aus Kaliumbichromat und Halogenwasserstoff; sie sind nach der Formel:



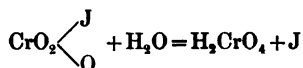
zusammengesetzt, wo Ha ein Halogen bedeutet. Es bildet sich das Salz also trotz der oxydierenden Wirkung der Chromsäure auf den Jodwasserstoff, z. B.:



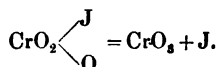
Man wird annehmen dürfen, dafs auch die diesen Salzen zu Grunde liegenden Säuren existenzfähig sind, also z. B.:



Es ist nun denkbar, dafs diese Säuren ebenso wie Jodwasserstoffsäure durch Chromsäure oxydiert werden. Der Wasserstoff wird zu Wasser oxydiert, das Anion wird entladen und zersetzt sich mit Wasser:



oder an sich zu Chromtrioxyd und Jod:



Die Katalyse hat also einen ähnlichen Mechanismus, wie ich ihn für die Oxydation der Salzsäure bei Gegenwart von Ferrosalz u. s. w. annehme.¹

Für die Annahme bestimmter Zwischenverbindungen sprechen noch folgende Thatsachen: einmal die Beobachtung OSTWALD's, daß bei der Reaktion Bromsäure-Jodwasserstoff die als Katalysator zugesetzte Chromsäure unverändert bleibt. Ferner beobachtet man bei der Titerstellung mit Kaliumbichromat zuweilen eine Erscheinung, für die ich die Bedingungen noch nicht festgestellt habe; sie ist indessen auch von anderer Seite beobachtet worden, wie ich durch mündliche Mitteilung des Herrn Prof. IHLE in Darmstadt weiß. Stellt man den Titer unter Verwendung von 20 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Kaliumbichromat, 20 ccm $\frac{2}{10}$ -norm. Jodkalium und 10 ccm doppelt-

¹ Ich möchte hier anführen, daß erst nach dem Abschlusse dieser Arbeit mir die Arbeit von ZULKOWSKY (*Journ. pr. Chem.* [1868] 103, 262 ff.) bekannt wurde, der gerade wegen der von ihm gefundenen Differenz in den mit Jod einerseits und Bichromat andererseits gestellten Thiosulfatlösungen annimmt, das Jod sei trotz aller Sorgfalt bei der Darstellung nach dem STRAS'schen Verfahren nicht rein gewesen, und deshalb die Titerstellung mit Bichromat empfiehlt. ZULKOWSKY benutzt das Atomgewicht 52.48 für Chrom. Reduziert man dies auf 52.14 als den heute wahrscheinlichen Wert, so müssen die Quotienten: gefundener berechneter Wert noch reduziert werden.

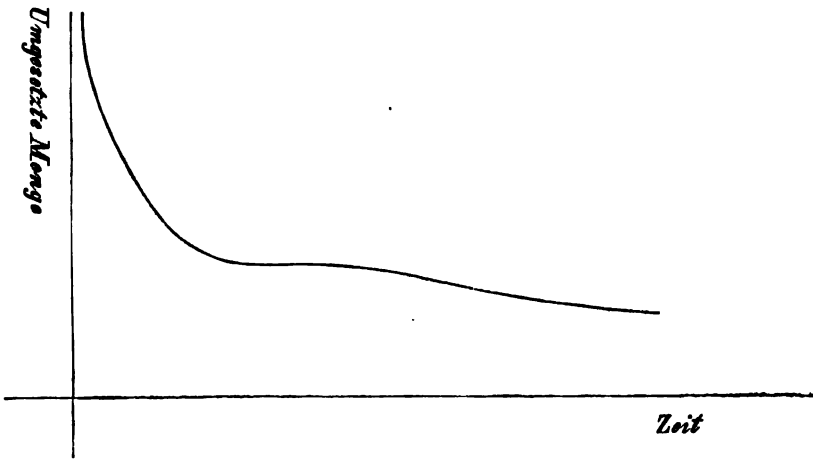
Aus den von ZULKOWSKY gefundenen und berechneten Werten berechnen sich folgende Quotienten:

1. 1001.5	7. 1008.7
2. 1004.3	8. 1007.4
3. 1003.9	9. 1006.0
4. 1000.7	10. 998.9
5. 1005.6	11. 993.9
6. 1012.7	

Mittel: 1003.1,

und zwar ist der Fehler der einzelnen Beobachtung 4.2 ‰, der Fehler des Mittelwertes 1.3 ‰. Diese Genauigkeit, namentlich der einzelnen Bestimmungen, ist recht gering. Mit Rücksicht auf das veränderte Atomgewicht des Chroms muß übrigens, wie oben angeführt, jeder Wert, also auch der Mittelwert reduziert werden. Die Abweichung ist dann geringer, als ich sie beobachtete; bei ZULKOWSKY fehlen aber die nötigen Angaben über Konzentration, Säure und Jodkaliummenge, so daß die Zahlen nicht näher vergleichbar sind. Immerhin dienen seine Ergebnisse den meinen zur Stütze und lassen die jodometrische Atomgewichtsbestimmung von MEINEKE (*Lieb. Ann.* [1891] 261, 339) zweifelhaft erscheinen. (Vergl. WAGNER, *Zeitschr. phys. Chem.* [1899] 28, 61.)

normaler Salz- oder Schwefelsäure, so sind 20 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Thiosulfatlösung zu verbrauchen. Es kommt nun aber zuweilen vor, daß nach Zusatz von 15 ccm Thiosulfatlösung die Lösung kein freies Jod mehr enthält und erst nach einigen Minuten wieder Jod in ihr auftritt. Entfernt man dieses durch Thiosulfat, so erscheint bald von neuem Jod; die Bildung geht nun aber außerordentlich langsam vor sich, bis die den 20 ccm entsprechende Menge ausgeschieden ist. Im allgemeinen verläuft die Reaktion aber sehr schnell, so daß man unmittelbar nach dem Mischen die Titration beginnen und vollenden kann. Der Reaktionsverlauf läßt sich in den anomalen Fällen durch folgende Kurve darstellen:



Es scheint, als ob ein Teil entweder der Jodwasserstoffsäure oder des Kaliumbichromats, im Sinne der oben entwickelten Anschauungen aber beide zeitweilig aus dem Reaktionsgemisch verschwinden und erst allmählich wieder in dasselbe eintreten. Es würde also in dem ersten Abschnitte, der durch die steiler abfallende Kurve dargestellt wird, hauptsächlich die Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff verlaufen. Am Ende dieses Abschnittes enthielte die Lösung neben überschüssigem Jodwasserstoff nur noch Jodchromsäure $\text{CrO}_2 < \overset{\text{J}}{\text{OH}}$, die allmählich zerfällt. Praktisch ergibt sich der Schluss, daß man Kaliumbichromat als Mittel zur jodometrischen Titerstellung verwerfen muß. Allenfalls kann es zu Vergleichszwecken benutzt werden. Am meisten Empfehlung verdient das Kaliumbijodat und demnächst das Kaliumbromat, weil sie sich am leichtesten reinigen lassen.

Atomgewicht des Chroms.

Zu dieser Atomgewichtsbestimmung möchte ich folgendes bemerken. MEINEKE¹ hat gefunden:

Cr=51.99 aus 9 Versuchen, bei denen aus AgCrO_4 , AgCl und Cr_2O_3 bereitet wurde;

Cr=52.00 aus 6 Versuchen, wo im AgCrO_4 der Sauerstoff jodometrisch gemessen wurde;

Cr=52.04 aus 6 Versuchen, wo im $\text{AgCrO}_4 + 4\text{NH}_3$ der Sauerstoff jodometrisch gemessen wurde;

Cr=51.99 aus 5 Versuchen, wo $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Cr_2O_3 übergeführt wurde;

Cr=51.91 aus 12 Versuchen, wo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und

Cr=51.94 aus 9 Versuchen, wo $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ jodometrisch gemessen wurde.

Diese Werte zerfallen deutlich in zwei Gruppen; die ersten vier Reihen geben zusammen den Mittelwert: 52.01, die beiden letzten, also die jodometrischen Analysen des Kalium- und Ammoniumbichromats, geben den Mittelwert: 51.92.

Der Unterschied beträgt fast 2‰ . Leider hat MEINEKE nichts Näheres über die Ausführung der jodometrischen Bestimmungen mitgeteilt; jedenfalls aber sind die Versuche mit den Bichromaten verdächtig und vorläufig auszuschneiden. Das Mittel der anderen Versuche ist auf $\text{O}=15.96$ bezogen; reduziert man auf $\text{O}=16$, so erhält man 52.14, während OSTWALD 52.15 und CLARKE 52.14 angeben. MEINEKE's Mittelwert würde für $\text{O}=16$ nur ergeben 52.07; es ist also durch die Übereinstimmung bezw. Abweichung wahrscheinlich, daß die jodometrischen Versuche mit den Bichromaten nicht berücksichtigt werden dürfen. Weshalb MEINEKE bei diesen jodometrischen Versuchen eine verhältnismäßig so geringe Abweichung des Atomgewichtes gefunden hat, läßt sich aus Mangel einer Angabe über die Konzentration und Menge der Säure u. s. w. nicht übersehen. Für einen größeren Wirkungswert des Bichromats von 2‰ berechnet sich bei $\text{O}=16$: $\text{Cr}=51.84$.

Es zeigt dies übrigens, daß trotz ihrer Schärfe die jodometrische Bestimmung von vornherein wenig geeignet ist für die Atomgewichtsbestimmung beim Chrom. Denn jeder Fehler der analytischen Bestimmung giebt den dreifachen Fehlerbetrag im Atomgewicht, während bei der Bestimmung als Chromoxyd der analytische Fehler sich im Atomgewicht nur verdoppelt.

¹ Lieb. Ann. (1891) 261, 339.

Folgerungen.

Für eine Prüfung u. s. w. der verschiedenen Mittel kann man folgende Forderungen aufstellen:

1. Kaliumbichromat. Das Salz darf beim Umkrystallisieren seinen Wirkungswert nicht ändern und werde feingepulvert bei 100° getrocknet. Ein Schmelzen ist überflüssig und nicht ratsam. Soll das Salz zu absoluten Titerstellungen verwendet werden, so müssen die Bedingungen zuvor festgestellt werden. Man kann $\frac{1}{30}$ -norm. Thiosulfat einstellen, wenn man ein Gemisch von 20 ccm $\frac{1}{30}$ -norm. Bichromat, 20 ccm $\frac{2}{10}$ -norm. Jodkalium und 10 ccm $\frac{2}{1}$ -norm. Salzsäure titriert und das Atomgewicht des Chroms beim Abwägen des Bichromats mit 51.85 annimmt.

2. Kaliumbijodat. Es darf beim Umkrystallisieren für sich oder unter Zusatz von 2% Jodsäure seinen Wirkungswert nicht ändern. Beim Umkrystallisieren für sich wird Trijodat zerstört, beim Umkrystallisieren mit Jodsäure wird das etwa vorhandene Kaliumjodat in Bijodat übergeführt. Man kann auch das Salz mit Thiosulfat messen, wenn dieses nach der Vorschrift unter 1 gestellt ist.

3. Kaliumjodat, Kaliumbromat und Natriumjodat dürfen beim Umkrystallisieren ihren Wirkungswert nicht ändern oder müssen sich mit der nach 1. oder mittels reinem Kaliumbijodat gestellten Thiosulfatlösung als richtig erweisen.

4. Natriumbromat darf beim Fällern mit Alkohol aus wässriger Lösung keinen veränderten Wirkungswert zeigen und muß den Vergleich mit den früher genannten Salzen aushalten; seine Verwendung ist nicht zu empfehlen.

Alle vorstehenden Titerstellungen und Vergleiche sind innerhalb einer Fehlergrenze von $1\frac{0}{100}$ bei mindestens drei Bestimmungen auszuführen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, 15. Juli 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1898.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.

Von

G. LUNGE.

KÜSTER und THIEL¹ geben einen beachtenswerten Beitrag zu dem in der Überschrift genannten, für die Technik ebenso wie für wissenschaftliche Zwecke sehr wichtigen Gegenstand. Ich kann es mir nicht versagen, zu ihrer Arbeit einige Bemerkungen zu machen, da die für die Bestimmung des Schwefels im Schwefelkies von mir ausgearbeitete Methode, welche seit vielen Jahren in allen Industrieländern als die maßgebende ausgeübt wird, von jenen Forschern nicht nur als zeitraubend, sondern auch als ungenau hingestellt wird.

Dafs die Bestimmung der Schwefelsäure durch Ausfällen als Baryumsulfat bei Gegenwart von Eisen in der Lösung nicht genau ausfällt, ist ja längst bekannt. Aber wenn THIEL² bei Gegenwart von etwa soviel Eisen, als bei der Kiesanalyse auftritt, den enormen Fehler von 7% gefunden hat, so ist mir das unverständlich, nicht nur im Hinblick auf meine eigenen verschiedenen Versuche,³ bei denen unter obigen Umständen Fehler von höchstens 0.5% vorkamen, sondern auch auf die Tausende von Schwefelbestimmungen aus früheren Jahren von Seiten der Handels- und Fabrikchemiker zum Zwecke der Zahlung für den Kies, bei denen die einen die nasse Aufschliessung ohne Beseitigung des Eisens, die anderen die trockene Aufschliessung mit Zurücklassung des Eisens angewendet haben, und wo wohl Differenzen von 1—2%, aber niemals solche von auch nur annähernd 7% vorgekommen sind, da ja sonst ein Zustand eingetreten wäre, den man in den Kreisen der Käufer und

¹ *Z. anorg. Chem.* 19, 97 ff.

² Von dem nach der Fußnote S. 98 die sämtlichen Analysen herrühren.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* 1881, 419.

Verkäufer keinen Augenblick, geschweige denn so viele Jahre geduldet haben würde.

Diese Frage ist jedoch von untergeordneter Bedeutung, seitdem, infolge meiner damaligen Arbeit und verbreitet durch meine Bücher, die Entfernung des Eisens durch Fällung mit Ammoniak vor Ausfällung der Schwefelsäure eingeführt worden ist. In dieser Form ist die Methode seit 17 Jahren als einwurfsfrei anerkannt worden und wird in Deutschland, England, Amerika u. s. w. allgemein angewendet. KÜSTER und THIEL¹ aber wollen sie heute verwerfen, erstens als „umständlich und zeitraubend“, zweitens weil sich ergeben habe, daß der Niederschlag von Eisenhydroxyd hartnäckig Schwefelsäure in Gestalt basischer Sulfate zurückhalte, so daß man die Fällung nach dem Lösen in Salzsäure noch mehrmals wiederholen müsse; selbst dann solle nach JANNASCH der durchschnittliche Schwefelsäureverlust 0.5% betragen. Andere Einwürfe führen sie nicht an.

Der erste derselben ist augenblicklich zu beseitigen. In geübten Händen (und mit anderen wird man doch hier nicht rechnen!) dauert die Fällung mit Ammoniak, das Filtrieren und Auswaschen nach den von mir dafür aufgestellten Vorschriften $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde, und ist eine Schwefelbestimmung im Pyrit vom Aufschließen desselben bis zum Schluß in 2 bis höchstens 3 Stunden abzumachen, während in den beiden von KÜSTER und THIEL vorgeschlagenen Methoden allein die Beseitigung des Eisens $2 + \frac{1}{2} + 1\frac{1}{2}$, zusammen also 4 Stunden dauert. Ihre Methode ist also jedenfalls mehr zeitraubend als die meinige, und keinesfalls weniger umständlich.

Wir kommen nun zu der wichtigen Frage der Genauigkeit. Ich will ganz davon absehen, daß JANNASCH selbst die vollkommene Richtigkeit meiner Methode zugegeben hat,² also sein Zeugnis gegen mich nicht zu verwerten ist; eigene vergleichende Versuche mit meiner Methode führen KÜSTER und THIEL nicht an. Dem gegenüber sei folgendes festgestellt: Seit Bekanntgebung meiner Methode werden jährlich in Hunderten von Laboratorien ungezählte Bestimmungen nach derselben angestellt und zwar ohne die angeblich notwendige Wiederauflösung und Neufällung des Eisenniederschlags; auch im FRESSENIUS'schen Laboratorium ist diese Methode eingeführt. Ich selbst habe sie persönlich über hundertmal ausgeführt und unter

¹ Diese Autoren führen meinen Namen nicht an, haben aber jedenfalls meine Methode gekannt und bei ihrer Veröffentlichung im Sinne gehabt.

² *Journ. pr. Chem.* [2] 40, 236.

Z. anorg. Chem. XIX.

meinen Augen sind durch meine Schüler (von denen so gut wie alle dies als Übungsaufgabe erhalten) tausende derartiger Bestimmungen gemacht worden, und zwar in meinem Laboratorium fast immer unter der von mir angegebenen Kontrolle durch Schmelzen des Eisenniederschlagcs mit Soda und Untersuchung des wässerigen Auszuges auf Schwefelsäure. Ganz selbstverständlich gelingt es nicht jedem Anfänger das erstmal, die Auswaschung in richtiger Weise durchzuführen; aber jeder lernt dies in kurzem ohne alle Schwierigkeit, und die meisten bringen es gleich anfangs auf Grund der in meinen Veröffentlichungen beschriebenen Vorschriften zustande. Hat man es einmal gelernt, so kann jene Kontrolle überhaupt fortbleiben, was in den Fabriken wohl meist geschieht, obwohl sie nur sehr wenig Zeit beansprucht.

Damit fällt auch der zweite Einwurf von KÜSTER und THIEL dahin. Es liegt mir nicht ob, zu untersuchen, ob die von diesen Forschern eingeführten anderen Methoden ebenso gute Resultate wie die meinige geben; jedenfalls sind sie unnötig, denn sie führen weder schneller noch besser zum Ziele, und es ist gewiß nicht rätlich, eine Methode, auf Grund deren vermutlich weit über eine Million Tonnen Schwefelkies im Jahre verkauft und gekauft wird, ohne Grund mit einer neuen zu vertauschen, die bestenfalls vor der allgemein üblichen keine Vorzüge hat.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1899.

Über einige Arsenate des Eisenoxyds.¹

Von

HERMANN METZKE.

Untersuchungen arsenhaltiger Erze haben im Beginn dieses Jahrhunderts den ersten Anstoß zur Darstellung künstlicher Ferriarsenate gegeben. Es berichten darüber RICHARD CHENEVIX,² C. H. PFAFF,³ BRANDES⁴ und DOEBEREINER.⁵ Durch die unvollkommenen analytischen Methoden ihrer Zeit konnten sie leider die Zusammensetzung ihrer Verbindungen nicht genau feststellen. Wir verdanken BERZELIUS⁶ schärfere Trennungs- und Bestimmungsmethoden für Arsensäure und Eisenoxyd. Er weist gleichzeitig folgende Ferriarsenate nach:

1. Das neutrale Salz: $\ddot{\text{Fe}}^3\ddot{\text{As}}^3\ddot{\text{H}}^{12}$ ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Dieses weiße Salz bleibt zurück, wenn der Abdampfrückstand einer schwach salz- oder salpetersauren Lösung eines arsensauren Eisenoxyds mit Wasser aufgenommen wird.

2. Das halbbasische Salz: $\ddot{\text{Fe}}^3\ddot{\text{As}}^3$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$). Dasselbe entsteht durch Oxydation des neutralen Oxydulsalzes $2\text{FeOAs}_2\text{O}_6$ mit Salpetersäure und Abdampfen der Lösung oder Fällen derselben durch Ammoniak.

3. Das basische Salz: $\ddot{\text{Fe}}^{16}\ddot{\text{As}}^3\ddot{\text{H}}^{24}$ ($16\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$). Durch zweimalige Digestion eines arsensauren Eisenoxyds mit kochender Kalilauge erhielt BERZELIUS eine dem Eisenhydroxyd ähnliche Masse von obiger Zusammensetzung.

¹ Auszug aus der gleichbenannten Dissertation (Rostock 1898).

² *Phil. Transactions London* 1801, 193—240.

³ *Schweigger* 22, 255, 259 und 266.

⁴ Ebendasselbst 22, 350.

⁵ Ebendasselbst 26, 271.

⁶ Ebendasselbst 32, 156, 162, 163 und 178.

BERZELIUS hat anscheinend keine Analyse seines halbbasischen Salzes veröffentlicht. GMELIN¹ giebt der Verbindung die Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{As}_2\text{O}_5$.

Über die neutralen Salze der Orthoarsensäure liegen folgende Angaben vor:

Nach P. KOTSCHUBEY² hatte eine bei 100° C. getrocknete, in Gegenwart von Essigsäure und essigsaurem Natron entstandene Verbindung die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{As}_2\text{O}_5.5\text{H}_2\text{O}$. H. SALKOWSKI³ konnte diese Angaben KOTSCHUBEY's nicht bestätigen.

WITTSTEIN⁴ und H. ROSE⁵ erhielten die Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{As}_2\text{O}_5.8\text{H}_2\text{O}$. Das über Chlorcalcium getrocknete Präparat des ersteren hatte sich beim längeren Stehen einer Lösung gebildet, welche Eisenoxydulsalze und arsensaures Natron enthielt. ROSE's Präparat war aus Eisenchloridlösung durch arsensaures Natron gefällt und bei 100° C. getrocknet worden.

Bekannt sind ferner einige natürliche Ferriarsenate:

1. Skorodit.⁶ Rhombische, blaugrüne Krystalle von der Formel: $\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{As}_2\text{O}_5.4\text{H}_2\text{O}$.

2. Pharmakosiderit.⁷ Regulär hemiëdrische, braungrüne Krystalle von der Formel: $4\text{Fe}_2\text{O}_3.3\text{As}_2\text{O}_5.15\text{H}_2\text{O}$.

3. Pittizit oder Arseneisensinter.⁸ Ungleichmäßiges pulveriges, wasserhaltiges Gemenge von wenig schwefelsaurem mit viel arsensaurem Eisenoxyd.

4. Weißer Eisensinter.⁹ Weiche, erdige, hellgelbgraue Stücke von der Zusammensetzung: $2\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{As}_2\text{O}_5.12\text{H}_2\text{O}$.

Im Jahre 1880 erhielten L. BOURGEOIS und VERNEUIL¹⁰ den Skorodit, indem sie Eisendraht mit überschüssiger 50% iger Arsensäure mehrere Wochen im zugeschmolzenen Rohr bei 150° C. erhitzen.

¹ *Handbuch der Chemie* (1844) 3, 288.

² *Journ. pr. Chem.* (1850) 49, 182.

³ Ebendasselbst (1868) 104, 129.

⁴ WITTSTEIN, *Vierteljahrsschr. prakt. Pharmazie* 15, 185.

⁵ *Zeitschr. anal. Chem.* (1. Jahrg.), S. 414.

⁶ NAUMANN-ZIRKEL, *Elemente der Mineralogie* (11. Aufl.), S. 478.

⁷ Ebendasselbst S. 480.

⁸ Ebendasselbst S. 504.

⁹ KERSTEN, *Schweigger* 53, 176.

¹⁰ *Bull. Soc. Chim.* [2] 33, 151.

Über die Eigenschaften der vorstehend beschriebenen Verbindungen wird folgendes berichtet.

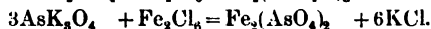
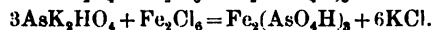
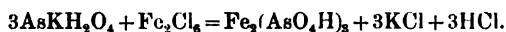
H. ROSE¹ erklärt im Gegensatz zu BERZELIUS die Zersetzung der trockenen Ferriarsenate durch kochende Kalilauge für vollständig.

Beim Behandeln solcher Ferriarsenate mit Ammoniak erhielt DOEBEREINER² pomeranzengelbe, BERZELIUS³ dunkelrote und WITTSTEIN⁴ dunkelgelbe Lösungen. Von den Salzen des BERZELIUS löste sich dabei nur das neutrale direkt die basischen erst auf Zusatz von Arsensäure auf.

H. ROSE⁵ macht darauf aufmerksam, daß diese ammoniakalischen Lösungen erst nach dem Ansäuern die Berlinerblaureaktion zeigen.

LUNGE⁶ beobachtete, daß sich Ferriarsenate in konzentrierter Arsensäure auflösen und aus solchen Lösungen beim Verdünnen und Erwärmen wieder teilweise ausfallen.

Die Reaktion von Eisenchloridlösung auf die der Alkaliarsenate soll nach Titrationsversuchen von GIAMBATTISTA FRANCESCHI,⁷ je nachdem das Arsenat 1, 2 oder 3 Atome Metall enthält, im Sinne folgender Gleichungen vor sich gehen:



FRANCESCHI bedient sich bei diesen Versuchen des Rhodankaliums als Indikator.

Die Neubearbeitung dieses Gebietes wurde, in Rücksicht auf widersprechende Angaben und unsichere Analysen der Litteratur darüber, vorgenommen. Ich untersuche im wesentlichen Niederschläge, welche bei der Reaktion von Dinatriumarsenat auf Eisenammoniakalaun entstehen, und aus solchem Ausgangsmaterial hergestellte Verbindungen.

¹ H. ROSE, *Handbuch der anal. Chemie* (6. Aufl.) 2, 401.

² *Schweigger* 26, 271.

³ Ebendasselbst 32, 162 und 163.

⁴ BUCHNER, *Repert. Pharmazie* 63, 329.

⁵ GMELIN, *Handbuch* 3, 289.

⁶ *Zeitschr. anal. Chem.* (6. Jahrg.) S. 185.

⁷ L'OROSI 15, 192—195.

Analytische Methode.

Ich beabsichtigte nach einer Vorschrift von C. FRIEDHEIM und P. MICHAELIS¹ die Arsensäure zweimal zu fällen, die arsensaure Ammoniakmagnesia im GOOCH-Tiegel zu sammeln und im Sauerstoffstrom über dem Sechsbrenner zu glühen. Von letzterem erhielt ich leider kein brauchbares Modell. Alle anderen Brenner gaben zu schwache Hitze. Die Überführung der arsensauren Ammoniakmagnesia in pyroarsensaure Magnesia gelang mir besser nach einem von BUNSEN² und ULLGREEN³ vorgeschlagenen, von mir präzisierten Verfahren. Dasselbe ist im folgenden Gang der Analyse der Ferriarsenate beschrieben.

Aus der stark salzsauren Lösung der Ferriarsenate wird die Arsensäure nach FINKENER durch Schwefelwasserstoff unter Druck gefällt. Das ausgewaschene Gemenge von Schwefel und Arsensulfid wird getrocknet und mittels roter rauchender Salpetersäure vorsichtig bei ca. 50° C. oxydiert. Bei 100° C. bleiben stets einige Schwefelklümpchen ungelöst zurück. Der geruchlose, flüssige Abdampfdruckstand dieser Lösung wird mit einigen Kubikcentimeter Wasser versetzt, welche wieder auf dem Wasserbade verdampft werden. Die saure Flüssigkeit wird etwas verdünnt, neutralisiert und nach Zusatz einer wässerigen Lösung von 1.75 g NH₃ auf 70 ccm aufgefüllt. Zu dieser 2 1/2 % igen ammoniakalischen Lösung lasse ich langsam unter Umrühren 20 ccm Chlormagnesiummischung zutropfen und füge schließlich 30 ccm absoluten Alkohol hinzu. Diese Fällungslösung bleibt 48 Stunden stehen.

Den Niederschlag der arsensauren Ammoniakmagnesia sammle ich auf einem kleinen gehärteten Filter von SCHLEICHER & SCHÜLL. Mittels einer Mischung von 250 ccm 2 1/2 % igen Ammoniaks und 100 ccm absoluten Alkohols wasche ich ihn chlorfrei. Filtrat und Waschwasser sind stets frei von Arsensäure, wenn mit 20 ccm Mischung nicht mehr als 0.44 g As₂O₅ gefällt werden.

Die aus schwefelsäurehaltiger Lösung gefällte arsensaure Ammoniakmagnesia enthält stets deutliche Mengen Schwefelsäure.

Später zu beschreibende Versuche zeigen, daß die Arsensäure trotzdem nicht doppelt gefällt werden muß. Die Lösung der ausgewaschenen, scharf abgesaugten, arsensauren Ammoniakmagnesia

¹ Zeitschr. anal. Chem. (34. Jahrg.) S. 505.

² Lieb. Ann. 192, 314.

³ Ebendasselbst 69, 364.

in rückstandsfreier verdünnter Salpetersäure wird in einem gewogenen Porzellantiegel (Nr. 1 Berliner Manufaktur) auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand im Luftbade 1 Stunde bei 105° C. und dann bei 120° C. getrocknet. Bei weiterer Temperatursteigerung bis auf ca. 200° C. entwickelt die poröse Masse weißse Dämpfe von Ammoniaksalzen. Diese werden auf dem FINKENER'schen Trockenturm vollständig abgeraucht. Dabei, wie beim Glühen des Rückstandes, spritzen niemals Stücke desselben weg, wie das stets geschieht, wenn nur über freier Flamme getrocknet wird. Nie bemerkte ich durch Knoblauchgeruch angezeigte Arsenverluste.

Die mit dem Deckel bedeckten Tiegel wurden stets 2 Stunden mittels eines Teclubrenners geglüht und dies bis zum Eintritt völliger Gewichtskonstanz wiederholt.

(Siehe die Tabelle auf S. 462.)

Die zu den Beleganalysen verwendete, nach einer Vorschrift von C. FRIEDHEIM¹ gereinigte, arsenige Säure war frei von Chlor und Rückstand.

1.—6. Versuch. Dieselben zeigen zu hohe Resultate, gleichviel, ob die Arsensäure aus schwefelsäurefreier oder schwefelsäurehaltiger Lösung gefällt war. Von der Reinheit meiner Reagenzien überzeugte ich mich durch besondere Versuche. In einem Glühprodukte erhielt ich eine undeutliche Reaktion auf Stickoxyde. Die Überschüsse der Analysen fallen mit den abnehmenden Tiegelgewichten und zunehmender Glühtemperatur.

7.—10., 11a. und 12a. Versuch. Die Teclubrenner waren sorgfältig gereinigt und die Tiegel teilweise durch leichtere ersetzt. Für das Glühen wurden Platindrahtdreiecke an Stelle von Thondreiecken benutzt. Beim Einhalten der richtigen Glühtemperatur giebt dieses Verfahren genügende Arsensäurebestimmungen. Die Arsensäure braucht auch bei Gegenwart von Schwefelsäure nur einmal gefällt zu werden. Letztere verschwindet beim Glühen fast vollständig.

11b. und 12b. Versuch. Pyroarsensaure Magnesia, welche beim Glühen im bedeckten Tiegel über dem Teclubrenner konstantes Gewicht behält, verliert über dem Gebläse geglüht an Gewicht. Dieser Verlust ist groß (11b. Versuch), wenn der Tiegel dabei mit dem

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1417.

Tabelle.
Arsenbestimmungen nach obiger Methode.

Versuch	Einwage		Auswage		Ausbringen von As_2O_3			Schwefelgehalt des gegluhten $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$	
	As_2O_3 g	H_2SO_4 g	$\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$ g	Abgerundetes Tiegelgewicht ohne Deckel	g	Plus über die Einwage g	%	BaSO_4 g	SO_2 g
1	0.3627	—	0.5720	12.139	0.3653	0.0026	0.72	—	—
2	0.3459	—	0.5458	11.857	0.3486	0.0027	0.78	—	—
3	0.2048	1.2874	0.3254	10.910	0.2078	0.0030	1.46	0.0029	0.0010
4	0.2197	1.2874	0.3491	12.139	0.2230	0.0033	1.50	0.0032	0.0011
5	0.3504	1.2	0.5553	15.866	0.3547	0.0043	1.23	nicht bestimmt	—
6	0.3792	1.2	0.6044	16.360	0.3860	0.0068	1.79	nicht bestimmt	—
7	0.3552	—	0.5562	12.139	0.3553	0.0001	0.03	—	—
8	0.3478	—	0.5446	11.857	0.3478	0.0000	0.00	—	—
9	0.3492	1.2	0.5485	12.139	0.3503	0.0011	0.82	nicht bestimmt	—
10	0.3522	1.2	0.5521	11.857	0.3526	0.0004	0.11	nicht bestimmt	—
11a	0.4938	—	0.7760	12.139	0.4956	0.0018	0.36	—	—
11b	0.4938	—	0.7642	12.139	0.4881	0.0057	1.15	—	—
12a	0.3572	—	0.5594	11.856	0.3573	0.0001	0.03	—	—
12b	0.3572	—	0.5588	11.856	0.3569	0.0003	0.08	—	—
						Verlust			
						Verlust			
						Verlust			

Deckel bedeckt wird. Es wird jedenfalls Arsensäure reduziert und deshalb verflüchtigt. Dieser Verlust beträgt nur einige $\frac{1}{10}$ mg, wenn der Deckel nicht aufgelegt wird (12b. Versuch).

Das Eisenoxyd wird aus dem oxydierten Filtrat des Arsensulfids durch Ammoniak gefällt und gewichtsmäßig bestimmt. Vorhandenes Natron kommt als neutrales Sulfat zur Wägung. Ammoniak wird durch Natronlauge ausgetrieben und im Destillat mit $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure titriert.

Bei der Fällung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff unter Druck werden auch die besten Kaliflaschen durch die starke Salzsäure angegriffen. Es splintern nach einigem Gebrauch im Innern der Flasche Glasteilchen ab. Dadurch wird immer wieder unveränderte Glasmasse freigelegt. Die durch eine Kochoperation ausgezogenen Glasbestandteile entsprachen im Mittel:

0.0006 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.
0.0037 g K_2SO_4 .

Diese Mengen werden von den durch die Analyse ermittelten Gewichten abgezogen. Der gleichfalls gelöste Kalk wird als Oxalat abgeschieden und entfernt.

Den Wassergehalt der Verbindungen gebe ich nach Bestimmung aller anderen Bestandteile als Rest von 100 % an. Die in fast allen Präparaten enthaltenen Ammoniaksalze und Papierfasern verhindern es, das Wasser als Glühverlust zu bestimmen.

Beleganalyse eines Gemenges von

0.2500 g reines Eisen,
0.3454 g As_2O_3 ,
0.0157 g Na_2CO_3 .

0.3583 g — 0.0006 g = 0.3577 g Fe_2O_3 = 0.2504 g Fe.
0.5412 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ = 0.3457 g As_2O_3 .
0.0260 g — 0.0037 g = 0.0223 g Na_2SO_4 = 0.0097 g Na_2O .

	Gefunden:	Berechnet:
Fe	= 40.97 %	40.91 %
As_2O_3	= 56.57 „	56.52 „
Na_2O	= 1.59 „	1.51 „
CO_2	= 0.87 „ (Diff.)	1.06 „
	100.00 %	100.00 %

Präparativer Teil.

I. Einwirkung einer Dinatriumarsenatlösung auf eine Lösung von Eisenammoniakalaun.

Die Lösungen der mehrfach gereinigten Salze haben mittlere Konzentration. Mit dem Mengenverhältnis der Salze wechselt das Aussehen der Niederschläge. Tropft man wenig arsensaures Natron in die Alaunlösung, so fällt ein weifslicher, im umgekehrten Falle ein bräunlicher Niederschlag aus. Sind beide Komponenten annähernd gleich, so bildet sich eine gelbliche Verbindung. Die weifsliche Substanz geht nach ganz kurzem Behandeln mit Wasser in eine gelbliche und diese nach andauerndem Auswaschen in eine bräunliche über.

A.

1. Versuch: 2—4 Mol. $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + 7 \text{ aq.}$
1 Mol. Eisenammoniakalaun.

Die Alaunlösung tropft in die des arsensauren Natrons. Der flockige, gelbe Niederschlag bleibt mehrere Stunden unter der Fällungslösung stehen. Er wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaktion giebt. Letztere fehlt dann auch im Niederschlage. Bei längerem Auswaschen mittels der Mariotteflasche oder beim Ausschütteln giebt der Niederschlag an kaltes Wasser Arsensäure ab. Ein solches lufttrockenes, gelbes Präparat enthielt ausser nicht bestimmten Mengen Ammoniak in:

1.0912 g Substanz: 0.3072 g Fe_2O_3 , 0.5954 g $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0125 g Na_2SO_4 .
28.15 % Fe_2O_3 , 40.48 % As_2O_5 , 0.50 % Na_2O .

Der Alkaligehalt solcher durch Fällung erhaltenen Ferriarsenate ist bisher nicht beachtet worden. Dieses Präparat hat, wenn sein Natron- und Ammoniakgehalt nicht berücksichtigt wird, die scheinbare Zusammensetzung eines neutralen Ferriorthoarsenats:



	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 28.07 %	28.15 %
As_2O_5	= 40.35 „	40.48 „
H_2O	= 31.58 „	31.37 „

Es ist nicht unmöglich, daß das von ROSE und WITTSTEIN beschriebene Präparat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, wie das obige, ein durch Alkaliarsenat verunreinigtes, basischeres Ferriarsenat war.

2. Versuch: 4 Mol. $\text{Na}_2\text{H.AsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.
1 Mol. Eisenammoniakalaun.

Die Alaunlösung tropft in die des arsensauren Natrons. Der Niederschlag steht 8 Tage unter der Fällungslösung. Diese ist fast farblos und enthält wenig Eisenoxyd neben viel Arsensäure. Der körnige, gelbe Niederschlag wird auf einem gehärteten Filter gesammelt. Diese Filter zerreißen nicht beim starken Durchrühren der breiigen Masse. Die Flüssigkeit läuft vollständiger ab. Zum Auswaschen der Niederschläge braucht man erheblich weniger Wasser. Alle folgenden, nicht besonders ausgenommenen Präparate werden nach dieser Methode ausgewaschen. Das lufttrockene Präparat ist eine hellgelbe, zerreibliche Masse.

1.1866 g Substanz: 0.3224 g Fe_2O_3 , 0.0183 g Na_2SO_4 .
0.9777 g „ 0.5453 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.
0.9311 g „ 0.0047 g NH_3 .

Es konnte nicht experimentell entschieden werden, ob das Präparat Mono- oder Dialkaliarsenat enthält. Die erstere Annahme berücksichtigt, daß die Verbindung in saurer Lösung entstanden ist. Hiernach enthält die alkalifreie Substanz neben neutralem auch basisches Ferriorthoarsenat.

		Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 27.17 %	1.1
As_2O_5	= 35.45 „	1.0
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$	= 4.77 „	0.19
NaH_2AsO_4	= 3.54 „	0.14
H_2O	= 29.07 „ Diff.	10.49
	<hr/> 100.00 %	

Da aber die Fällung des Niederschlages anfangs bei großem, später bei geringem Überschufs von Dinatriumarsenat erfolgte, so können die Alkalien auch als Diarsenate vorhanden sein. Die alkalifreie Substanz ist dann fast reines, neutrales Ferriorthoarsenat.



	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 26.81 %	27.17 %
As_2O_5	= 38.54 „	38.41 „
H_2O	= 30.16 „	29.81 „ Diff.
Na_2HAsO_4	= 1.88 „	1.97 „
$(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$	= 2.61 „	2.64 „

3. Versuch: 2 Mol. $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 7\text{aq.}$
1 Mol. Eisenammoniakalaun.

Die Lösung des Dinatriumarsenats tropft in die des Alauns. Der Niederschlag wird nach 2 Tagen abfiltriert. Das lufttrockene, weißlichgelbe Präparat ist schwefelsäurefrei.

1.0950 g Substanz: 0.3019 g Fe_2O_3 , 0.6369 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0123 g Na_2SO_4 .
1.2727 g „ 0.0037 g NH_3 .

Natron und Ammoniak können in diesem Falle nur als NaH_2AsO_4 und $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$ berechnet werden. Die alkalifreie Substanz ist neutrales, orthoarsensaures Eisenoxyd.



	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 27.38 %	27.57 %
As_2O_5	= 39.36 „	39.37 „
H_2O	= 27.73 „	27.76 „ Diff.
NaH_2AsO_4	= 2.81 „	2.59 „
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$	= 2.72 „	2.71 „

4. Versuch.

Derselbe unterscheidet sich von dem vorigen dadurch, daß der Niederschlag bei 1° C. gefällt, anfangs mit eiskaltem und dann mit Wasser von Zimmertemperatur schwefelsäurefrei gewaschen wurde. Die Fällungslösung reagiert deutlich sauer. Das lufttrockene Präparat ist weißgelb.

1.0850 g Substanz: 0.2937 g Fe_2O_3 , 0.6319 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0087 g Na_2SO_4 .
1.6558 g „ 0.0021 g NH_3 .

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 27.07 %	1.0
As_2O_5	= 41.03 „	1.06
H_2O	= 28.84 „ Diff.	9.54
NaH_2AsO_4	= 1.85 „	0.06
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$	= 1.21 „	0.05

Die an Eisenoxyd gebundene Arsensäure überschreitet mit 2.13 % das neutrale Verhältnis. Das Präparat enthält somit neben neutralem auch saures orthoarsensaures Eisenoxyd, vielleicht $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$.

B. Dinatriumarsenat in großem Überschufs.

5. Versuch: 100 g (32 Mol.) $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 7 \text{ aq.}$
10 g (1 Mol.) Eisenammoniakalaun.

Beide Salze werden in je 500 ccm Wasser gelöst und diese Lösungen auf 8°C. abgekühlt. Die Alaunlösung tropft unter Umrühren in die des Dinatriumarsenats. Es fällt ein flockiger, rötlicher Niederschlag aus. Die Flüssigkeit reagiert auch nach längerem Stehen deutlich basisch. Sie ist anfangs hellgelb, dunkelt aber nach, weil sich der Niederschlag teilweise wieder auflöst. Diese Lösung giebt erst nach starkem Salzsäurezusatz mit Ferrocyankalium und Rhodankalium die Eisenoxydreaktionen. Die schleimige Substanz läßt sich schwer filtrieren und auswaschen. Ich erhielt ca. 1.5 g lufttrockenes, stückiges, bräunliches Material.

0.6978 g Substanz: 0.4189 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.1912 g Fe_2O_3 , 0.1460 g Na_2SO_4 .
0.5504 g „ 0.0027 g NH_3 .

Die Alkalien müssen als sekundäre Salze berechnet werden, und ich finde für die Substanz die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 27.36 %	27.40 %
$\text{As}_2(\text{O})_5$	= 26.22 „	25.90 „
H_2O	= 17.44 „	17.28 „
Na_2HAsO_4	= 26.50 „	26.83 „
$(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$	= 2.48 „	2.59 „

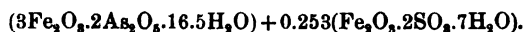
C. Eisenammoniakalaun im Überschufs.

6. Versuch: 1 Mol. Dinatriumarsenat.
8 Mol. Eisenammoniakalaun.

Die Lösung des arsensauren Natrons wird zur Alaunlösung unter Umrühren zugetropft. Die dunkelrote Lösung scheidet erst nach sehr starkem Verdünnen und einigem Stehen einen flockigen, bräunlichen Niederschlag ab. Derselbe wird abfiltriert und kalt mittels der Mariottflasche ausgewaschen, bis im Filtrat die Reaktion auf Schwefelsäure verschwindet. Durch dreimaliges Auskochen mit Wasser wird ihm weitere Schwefelsäure entzogen. Der vollständig ausgewaschene, lufttrockene Niederschlag hat eine gelbbraune Farbe.

1.8070 g Substanz: 0.5057 g Fe_2O_3 , 0.6002 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0015 g Na_2SO_4 .
 0.7028 g „ 0.0613 g BaSO_4 .
 1.0755 g „ 0.0012 g NH_3 .

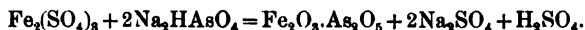
Die Spuren von Natron und Ammoniak werden bei der Berechnung einer Formel nicht berücksichtigt. Das Eisenoxyd wird an Arsensäure und Schwefelsäure so verteilt, daß es mit beiden Säuren Salze gleicher Sättigungsstufe bildet.



	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 35.56 %	35.54 %
As_2O_5	= 34.07 „	34.07 „
H_2O	= 22.01 „	21.87 „ Diff.
$(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 8.36$ „		8.36 „ 0.52 Na_2O , 0.112 NH_3 .

Diese Substanz gehört in die Gruppe des Pittizits und wird, wie er, nicht immer in gleicher Zusammensetzung erhalten werden. Die Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ heisst in ihrem natürlichen Vorkommen Amaranthit.

Die von G. FRANCESCHI aufgestellten Gleichungen treffen für die Reaktion von Eisenammoniakalaun mit Dinatriumarsenat nicht zu. Bei der Einwirkung von 1 Mol. des ersteren auf 2—4 Mol. des letzteren bildet sich vorwiegend das gelbliche, neutrale Ferriorthoarsenat nach der Gleichung:



Dieser Niederschlag kann, wenn die Alaunlösung in die des arsensauren Natron tropfte, basische, im anderen Falle saure Ferriarsenate enthalten. Stets aber sind diese Verbindungen durch Ammon- und Natronarsenat verunreinigt.

Sowohl bei grossem Überschufs von Dinatriumarsenat wie Alaun entstehen Gemische von Salzen, in denen das basische Ferriarsenat $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$ enthalten ist.

Das neutrale, durch Fällung erhaltene Ferriorthoarsenat ist ein feines, hellgelbes, wasserunlösliches Pulver. Dasselbe wird langsam durch kaltes, rascher durch heisses Wasser zersetzt. Es löst sich in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, verdünnter Arsensäure und Phosphorsäure. Die beiden letzteren Lösungen zersetzen sich teilweise beim Kochen und Verdünnen. Das Präparat bildet mit seinem doppelten Gewicht As_2O_5 in konz. Lösung nach kurzem Stehen einen schweren, weifsgrünlichen Niederschlag.

Von konz. Ammoniak wird neutrales und saures Ferriarsenat rasch und vollständig, basisches nicht oder nur teilweise mit blutroter Farbe gelöst. Gelbliche ammoniakalische Lösungen entstehen nur bei Gegenwart von größeren Mengen Dinatriumarsenat und Chlorammonium. Dadurch sind die Angaben von BERZELIUS vollständig bestätigt.

Kalte oder kochende Silbernitratlösung zersetzt die Verbindung nicht, wohl aber kochende und kalte Lösungen von Ammonium- und Natriumacetat. P. KOTSCHUBEY hat sich ohne Zweifel bei seinen Untersuchungen geirrt.

Es gaben nur stark saure, nie ammoniakalische Lösungen der Ferriarsenate mit Ferrocyankalium und Rhodankalium die Reaktion auf Eisenoxyd.

Die Reduktion eines trocknen, neutralen Ferriarsenats mittels Wasserstoffgas bei ca. 500° C. oder durch eine Schmelze mit Cyankali verlief stets unter Verlust von Arsen.

Kalte, konz. Kalilauge scheidet aus trockenem, neutralem Ferriarsenat Eisenhydroxyd ab. Der geringe Arsensäuregehalt desselben, 1 Mol. As_2O_5 auf 92.3 Mol. Fe_2O_3 , welchen ich bei einem Versuche feststellte, ist anscheinend auf mechanische Gründe zurückzuführen und ist kein Argument gegen Rose's Angaben. Salzsäure Lösungen der Ferriarsenate werden durch starke, siedende Kalilauge viel unvollständiger zerlegt. Es entsteht indessen kein einheitliches Ferriarsenat, wie dies BERZELIUS annimmt.

II. Das vierbasische Ferriarsenat.

7. Versuch: Eine Lösung von 1 Mol. Eisenammoniakalaun wird zu der von 2 Mol. Dinatriumarsenat zugesetzt.

Der Niederschlag wird in 2 Monaten ohne Unterbrechung mit ca. 60 Liter Wasser erst durch Dekantieren, dann mittels der Mariottflasche ausgewaschen. Die flockige, helle Verbindung wird allmählich schwerer und färbt sich rötlich. Das Filtrat giebt von der 3. Woche an mit Silbernitrat, nach Zusatz eines Tropfen Ammoniaks, eine weißliche Trübung, welche sich in NH_3 und HNO_3 klar löst. Das lufttrockene Präparat ist gelbrötlich.

0.9644 g Substanz: 0.3037 g Fe_2O_3 , 0.4837 g $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0101 g Na_2SO_4 .
0.9723 g „ 0.0011 g NH_3 .

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 31.49 %	3.90
As_2O_5	= 34.80 „	3.00
H_2O	= 30.30 „ Diff.	33.49
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$	= 1.03 „	
NaH_2AsO_4	= 2.38 „	

Trotz des langen Auswaschens ist die Substanz nicht alkalifrei. Die Menge der an Eisenoxyd gebundenen Arsensäure ist um 0.86 % größer als es die Zusammensetzung der vierbasischen Verbindung erfordert.

8. Versuch.

Derselbe unterscheidet sich vom vorhergehenden dadurch, daß die Dinatriumarsenatlösung in die des Alauns getropft wird. Durch Auswaschen mit ca. 5 Liter kalten Wassers wurde ein gelbliches Präparat erhalten.

1.0045 g Substanz: 0.2946 g Fe_2O_3 , 0.5887 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0018 g Na_2SO_4 .

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 29.32 %	1.07
As_2O_5	= 39.49 „	1.00
H_2O	= 30.77 „ Diff.	10.06
NaH_2AsO_4	= 0.42 „	0.01

Dies so gefällte Präparat hat bei der kurzen Einwirkung des Wassers schon über $\frac{1}{5}$ der zu entfernden Arsensäuremenge und fast alles Alkali verloren.

9. Versuch.

Ein lang ausgewaschenes, gelbes Präparat wird mit viel, mehrfach erneuertem Wasser in ein Rohr eingeschmolzen und erst auf 120, dann auf 200° C. erhitzt. Dabei spaltet es Arsensäure ab. Der Niederschlag färbt sich anfangs stellenweise bräunlich oder weiß. Es resultiert ein Gemenge eines bräunlichen Pulvers und einer krystallinischen Substanz. Letztere wird abgeschlämmt aber nicht untersucht. Die braune Substanz läuft durch jedes Filter durch und setzt sich nicht aus Wasser ab. Sie wird durch Dekantieren mittels 50 % Alkohol gereinigt und lufttrocken analysiert.

0.7429 g Substanz: 0.3014 g Fe_2O_3 , 0.4483 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 40.57 %	3.90
As_2O_5	= 44.77 „	3.00
H_2O	= 14.66 „ Diff.	12.52

Die Substanz enthält 1.03 % As_2O_5 mehr als die vierbasische Verbindung erfordert. Sie läßt, mit sehr verdünnter, kalter Salzsäure behandelt, eine geringe Menge eines weißen, arsensäure- und eisenoxydhaltigen Körpers zurück. Derselbe ist jedenfalls Skorodit, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Diese Methode führt nicht zu reinen Verbindungen.

10. Versuch.

Das feuchte Präparat von Versuch 7 wird mit einer schwach essigsauren Lösung von essigsaurem Ammon gekocht. Die gelbe Farbe desselben geht ins rötliche über und die Lösung nimmt Arsensäure auf. Letztere wurde vollkommen ausgewaschen. Eine Verunreinigung der Substanz durch essigsaures Ammon wurde erst entdeckt, nachdem fast alles Material verbraucht war. Die Essigsäure konnte nur auf Grund der zuverlässigen Ammoniakbestimmung berechnet werden. Analoge Präparate enthielten gleichfalls Essigsäure.

0.9745 g Substanz: 0.3459 g Fe_2O_3 , 0.5076 g $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0012 g Na_2SO_4 .
0.3648 g „ 0.0083 g NH_3 .

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 35.50 %	3.99
As_2O_5	= 38.45 „	3.00
H_2O	= 15.47 „ Diff.	15.42
NaH_2AsO_4	= 0.26 „	
$\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{NH}_4$	= 10.32 „	

Das von Verunreinigungen freie Ferriarsenat nähert sich der Zusammensetzung des Pharmakosiderites $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

11. Versuch.

Das Filtrat der im Versuch 5 beschriebenen Verbindung schied auf Zusatz von Essigsäure und essigsaurem Ammon einen schweren, körnigen, gelben Niederschlag ab. Das lang ausgewaschene, lufttrockene Präparat hatte eine bräunliche Farbe.

0.6680 g Substanz: 0.2285 g Fe_2O_3 , 0.3446 g $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0057 g Na_2SO_4 .

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 34.21 %	4.0
As_2O_5	= 36.91 „	3.0
NaH_2AsO_4	= 1.96 „	

Das in dieser vierbasischen Verbindung enthaltene essigsaure Ammon konnte aus Substanzmangel nicht bestimmt werden.

12. Versuch: 1 Mol. $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.
1 Mol. $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Die Lösung des Eisenvitriols wird zu der des Dinatriumarsenats getropft. Der weiße Niederschlag grünt sofort. Die ausgewaschene, trockene Substanz wird mittels rückstandsfreiem Wasserstoffsperoxyd oxydiert und dann mit heißem und kaltem Wasser ausgewaschen. Das lufttrockene, gelbe Präparat wird untersucht.

0.6245 g Substanz: 0.2237 g Fe_2O_3 , 0.3539 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.
1.0140 g „ 0.0205 g Na_2SO_4 .



	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 35.93 %	35.82 %
As_2O_5	= 38.74 „	38.75 „
H_2O	= 20.72 „	20.72 „ Diff.
NaH_2AsO_4	= 4.61 „	4.71 „

Vierbasische Ferriarsenate von wechselndem Wassergehalt sind ohne Zweifel in den vorbeschriebenen Verbindungen neben anderen Salzen enthalten. Es ist bemerkenswert, daß die neutralen Ferriorthoarsenate durch kaltes und heißes Wasser langsam zersetzt werden und trotzdem Alkalien hartnäckig zurückhalten.

III. Skorodit-ähnliche Verbindungen.

Dieselben scheiden sich aus den sauren Lösungen der Ferriarsenate beim Erhitzen aus.

13. Versuch.

4 g der Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ wurden mit 10 g Arsensäure, 20 g Wasser und 1 ccm rückstandsfreiem Wasserstoffsperoxyd in ein Rohr eingeschmolzen und 14 Tage bei 170°C . erhitzt. Es entstand ein Pulver glänzender Krystalle. Ein nicht für eine Analyse ausreichender Teil davon waren gut ausgebildete, blaugrüne Krystalle mit glänzenden Flächen. Dieselben waren für eine Messung zu klein. Unter der Lupe zeigten sie aber deutlich abgebildete Kombination¹ (100), (111), (120) des Skorodits und darüber noch die Formen (001) und (101).

Die Hauptmenge des Pulvers bestand aus kleinen, glänzenden,

¹ NAUMANN-ZIRKEL, *Elemente der Mineralogie* (11. Aufl. 1881) S. 478, Fig. 1.

durchsichtigen, gelbgrünen, rhombischen Krystallfragmenten einer anscheinend nicht doppelbrechenden Substanz. Die harten Krystalle, welche nicht vollständig vom Skorodit befreit werden konnten, lösten sich nur in feinsten Pulverform nach längerem Digerieren in starker Salzsäure auf.

0.5081 g Substanz: 0.1955 g Fe_2O_3 , 0.3769 g $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$.

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 38.47 %	1.00
As_2O_5	= 55.03 „	1.00
H_2O	= 6.50 „ Diff.	1.5

Dieses neutrale Ferriorthoarsenat ist aus Skorodit durch Wasserabspaltung entstanden. Seine wahrscheinliche Formel ist



Eine äquimolekulare Mischung der Verbindungen $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat indessen die gleiche Zusammensetzung.

Bei einem ähnlichen Versuche reagierten 5 g neutrales Ferriarsenat 17.5 g Arsensäure, 20 ccm Wasser und 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd bei 170—190° C. Aus dem Krystallpulver wurde eine kleine Menge nicht vollkommen reinen Skorodits isoliert.

0.2358 g Substanz B: 0.0830 g Fe_2O_3 , 0.1622 g $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$.

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 35.20 %	1.00
As_2O_5	= 51.02 „	1.01
H_2O	= 13.78 „ Diff.	3.48

Ich stelle meinen bei beiden Analysen gefundenen Zahlen den von reinem Skorodit geforderten gegenüber.

	Skorodit:	Substanz B:	Substanz A:
Fe_2O_3	= 34.63 %	35.20 %	38.47 %
As_2O_5	= 49.78 „	51.02 „	55.03 „
H_2O	= 15.59 „	13.78 „	6.50 „

Alle drei Verbindungen unterscheiden sich nur durch den Wassergehalt. Das Verhältnis $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ ist 1 : 1.

14. Versuch.

4 g eines Ferriarsenats (Versuch 8) werden mit 30 ccm Wasser und 2.3 g As_2O_5 in ein Rohr eingeschmolzen und 4 Tage bei 80° C. erhitzt. Die Flüssigkeit gelatiniert anfangs und scheidet dann einen

krystallinen, grünlichweißen Niederschlag ab. Derselbe wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und lufttrocken analysiert.

0.9135 g Substanz: 0.3001 g Fe_2O_3 , 0.6002 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0049 g Na_2SO_4 .

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 32.85 %	1.00
As_2O_5	= 47.89 „	1.02
H_2O	= 18.04 „ Diff.	4.88
NaH_2AsO_4	= 1.22 „	

Die doppelbrechende Substanz besteht zufolge einer mikroskopischen Untersuchung nicht aus Krystallen, sondern aus scheibenförmigen, radialfaserigen Krystalliten mit dunklerem Kern. Den von H. VATER beschriebenen scheibenförmigen Krystalliten des Calciumkarbonats¹ ähneln sie auffallend. Die Vermutung H. VATER's, daß ein zurückgehaltener Lösungsgenosse die Bildung der Scheiben an Stelle von Krystallen verursache, scheint hier bestätigt. Die durch Mononatriumarsenat verunreinigte Substanz enthält, mit dem Skorodit verglichen, 0.67 % As_2O_5 und 3.26 % H_2O zuviel.

15. Versuch.

Beim langsamen Abdampfen einer schwach salzsauren Lösung eines Ferriarsenats scheidet sich bei einer gewissen Konzentration ein weißbläulicher Niederschlag aus. Rührt man während des weiteren Eindampfens häufig um, so wird die Verbindung dichter. Sie läuft trotzdem beim Filtrieren zum größten Teil durch das Filter und verstopft es gleichzeitig. Mittels 50 % Alkohol, aber nicht mittels Wasser, läßt sie sich auswaschen. Sie setzt sich nicht aus ihren Aufschwemmungen in reinem Wasser oder Alkohol ab.

0.5635 g lufttrockene Substanz: 0.1922 g Fe_2O_3 , 0.3752 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:	Ber. Skorodit:
Fe_2O_3	= 34.11 %	1.00	34.63 %
As_2O_5	= 49.40 „	1.008	49.78 „
H_2O	= 16.49 „ Diff.	4.30	15.59 „

Die Substanz enthielt eine Spur Chlor, welche nicht bestimmt wurde. Die Differenzen der Analyse, gegenüber der Zusammensetzung des Skorodits, bedingt der verschiedene Wassergehalt beider Verbindungen. Das Verhältnis von As_2O_5 und Fe_2O_3 ist in beiden

¹ H. VATER: „Über den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Bildung des Calciumkarbonats“ (*Zeitschr. Krystallogr.* 27, 482, 499).

Fällen 1:1. Die Behauptung von BERZELIUS, daß unter den Bedingungen dieses Versuches die Verbindung $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ entsteht, stützt sich auf eine Analyse, bei welcher nur 0.0215 g Fe_2O_3 und 0.0440 g As_2O_5 gefunden wurden. Hiernach binden 2 Mol. Fe_2O_3 2.84 Mol. As_2O_5 . Keine der von BERZELIUS in der betreffenden Abhandlung¹ beschriebenen Trennungs- und Bestimmungsmethoden von Arsensäure und Eisenoxyd dürfte indessen bei so kleiner Ein-
 wage wirklich zuverlässige Resultate geben.

Bei den Versuchen 13—15 entstanden Verbindungen, welche gegen kochendes Wasser, verdünnte und konz. Schwefelsäure sowie Salpetersäure sehr indifferent sind. Dieselben lösen sich wenig in verdünnter, vollständig in konz. Salzsäure. Ammoniak löst die Verbindungen teilweise mit blutroter Farbe auf. Kalilauge zersetzt sie vollständig.

IV. Das sekundäre Ferriorthoarsenat.

Bei der Einwirkung von saurem arsensauren Natron NaH_2AsO_4 auf Eisenammoniakalaun entstehen weiße, anscheinend saure Verbindungen. Dieselben zersetzen sich beim Auswaschen mit Wasser, verdünntem Alkohol, konz. Glycerin u. s. w. Starker Alkohol oder Äther verändern sie zwar nicht, lösen aber auch die Lösungs-
 genossen nicht auf.

16. Versuch.

Die filtrierte Auflösung von 5 g Substanz des Versuches 4 in 4.6 g As_2O_5 und 20 g Wasser wird durch Zusatz von 20 ccm 98 %igen Alkohols gefällt. Der weiße Niederschlag wird sofort abfiltriert, mit 98 %igem Alkohol ausgewaschen und dann durch Hämmern und Pressen zwischen Lagen Filtrierpapiers von der Flüssigkeit befreit. Schließlich trocknet er auf Thonplatten. Die Farbe des feinpulverigen, lufttrockenen Präparates ist weiß mit geringem Gelbstich.

1.1169 g Substanz: 0.2519 g Fe_2O_3 , 0.7362 g $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$.

$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 22.5\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 22.61 %	22.55 %
As_2O_5	= 48.77 „	48.90 „
H_2O	= 28.62 „	28.55 „ Diff.

¹ Schweigger 32, 156.

Nach dieser Methode erhält man das sekundäre Ferriorthoarsenat, wenn die Fällungslösung konzentriert ist, der Niederschlag rasch verarbeitet und mit nahezu absolutem Alkohol ausgewaschen wird. Das Präparat enthält aus dem Ausgangsmaterial stammende Spuren von Ammoniak und eine gröfsere Menge Papierfasern infolge der Darstellungsweise. Es löst sich sehr leicht in Säuren mit gelber, in Ammoniak mit roter Farbe.

V. Das primäre Ferriorthoarsenat.

17. Versuch.

4 g scharf getrocknetes, vierbasisches Ferriarsenat (siehe Versuch 10) wurden in syrupdicke Arsensäure, entsprechend 11.5 g As_2O_5 , eingetragen. Unter starker Erwärmung bildete sich eine weifse, pulverige Substanz. Dieselbe stand 24 Stunden unter der Lösung und wurde dann mit 50 %igem Alkohol ausgewaschen. Sie färbte sich nach längerem Auswaschen auf der obersten Schicht gelb. Die veränderte Masse wurde entfernt. Der unzersetzte Teil trocknete auf Thonplatten an der Luft.

1.0809 g Substanz: 0.1495 g Fe_2O_3 , 0.8723 g $\text{Mg}_2\text{As}_4\text{O}_7$.
0.5985 g „ 0.0005 g NH_3 .



	Berechnet:	Gefunden:	
Fe_2O_3	= 13.91 %	13.83 %	
As_4O_6	= 60.00 „	59.88 „	
H_2O	= 26.09 „	25.97 „	Diff.
		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	= 0.32 „

Die kleine Menge essigsauren Ammoniaks stammt aus dem vierbasischen Salz.

Das primäre Ferriorthoarsenat ist ein feines, lockeres, weisses Pulver, welches durch Wasser zersetzt wird. Dasselbe löst sich leicht in Säuren mit gelber, in Ammoniak mit roter Farbe.

— — —

Nach dem Vorgehen von A. MICHAELIS¹ leiten sich vom Arsen-pentoxyd verschiedene Arsensäuren ab durch successiven Ersatz der Sauerstoffatome gegen Hydroxylgruppen.

¹ GRAHAM-OTTO's *Ausführliches Lehrbuch der anorg. Chemie* (5. Aufl. 1878) 1. Abt., S. 122.

$\text{As}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$	Arsensäure-Monohydrat.
$\text{As}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$	„ Dihydrat.
$\text{As}_2\text{O}_2(\text{OH})_6$	„ Trihydrat.
$\text{As}_2\text{O}(\text{OH})_8$	„ Tetrahydrat.
$\text{As}_2(\text{OH})_{10}$	„ Pentahydrat.

Von diesen Säuren erhielt ich die folgenden Ferrisalze:

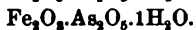
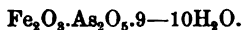
1. Das primäre Salz:



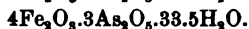
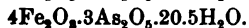
2. Das sekundäre Salz:



3. Die tertiären Verbindungen:



4. Die vierbasischen Salze:



Die erste Verbindung enthält eine große Menge essigsauren Ammons.

5. Das Salz $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$ des Pentahydrats fehlt bisher.

Die bei den Versuchen 5 und 6 erhaltenen Verbindung $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 16.5-17.0\text{H}_2\text{O}$ stellt möglicherweise ein Gemisch dieses fünf-basischen und eines weniger basischen Salzes dar.

Das sekundäre Salz konnte durch die gewöhnlichen Fällungsreaktionen nicht unzersetzt erhalten werden.

Nach diesen Untersuchungen sind alle aus alkalihaltiger Lösung entstandenen Ferriarsenate durch Alkalisalze verunreinigt. Dies trifft auch wahrscheinlich für die Präparate von ROSE und WITTSTEIN zu.

Das sog. neutrale Salz des BERZELIUS $\text{Fe}^{\text{III}}\text{As}^{\text{III}}\text{H}^{12}$ war anscheinend Skorodit.

Das halbbasische Salz $\text{Fe}^{\text{III}}\text{As}^{\text{III}}$ und die basische Verbindung $\text{Fe}^{16}\text{As}^{\text{III}}\text{H}^{24}$ desselben Autors machen nicht den Eindruck reiner Verbindungen.

Ammonium- und Natriumacetat zersetzen neutrales Ferriorthoarsenat schon in der Kälte und können daher nicht, wie P. KORSCHOUBEY angiebt, reines solches Salz aus dessen essigsauren Lösungen fällen.

Ammoniakalische Lösungen reiner Ferriarsenate hatten stets eine blutrote Farbe. Bei Gegenwart von Dinatriumarsenat und Chlorammonium erhielt ich indessen auch dunkelgelb gefärbte Lösungen. Dadurch erklären sich die abweichenden Angaben WITTSTEIN's und DOEBEREINER's.

Von allen Präparaten lösen sich der Skorodit und die aus ihm durch Wasserabspaltung entstandenen Verbindungen am schwierigsten in Säuren und in Ammoniak.

Rostock, Chem. Institut der Universität, Dezember 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1899.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern in deutscher Sprache einlaufen, wird in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen andern Abhandlungen erhalten die Herren Autoren auf Wunsch Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Str. 1

zu schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besonderen diejenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittelung der Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreißig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Um eine möglichst vollständige und schnelle Berichterstattung zu erreichen, wird um gefl. Einsendung aller Bücher, **Sonder-Abzüge, Dissertationen, Monographien** u. s. w. aus dem Gebiete der anorganischen Chemie gleich nach Erscheinen unter der Adresse

Professor Dr. F. W. Küster, Breslau, Königsplatz 3b.

ersucht.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden. — Ein Band kostet M. 12.—. Postzeitungsliste 1899 No. 8378.

Anzeigen.

Anzeigen 40 Pf. die durchlaufende Petitzeile Raum. Bei größeren Anzeigen und Wiederholungen bedeutende Ermäßigung. Annahme durch die Verlagsbuchhandlung Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34, sowie bei allen Annoncen-Expeditionen.

Verlag von **Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.**

Repetitorium der Chemie von Prof. Dr. Carl Arnold (Hannover). Achte, verbesserte und ergänzte Auflage. 1898. Gebunden M. 6.—.

Die Chemie im täglichen Leben. Gemeinverständliche Vorträge. Von Prof. Dr. Lassar-Cohn (Königsberg). Dritte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 21 Abbildungen. 1898. Gebunden M. 4.—.

Vollständiger Abriss der anorganischen Chemie. Von Dr. Vincenz Wachter, königl. Reallehrer in Nördlingen. 1897. M. 2.—.

Spezielle Methoden der Analyse. Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie. Von G. Krüss. Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage. Mit 36 Abbildungen im Text. 1893. M. 3.50.

Physikalisch-chemische Methoden von Dr. J. Traube, Privatdocent an der technischen Hochschule zu Berlin. Mit 97 Abbildungen im Text. 1898. M. 5.—.

Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie. Von Professor Dr. G. Krüss (München) und Dr. Hugo Krüss (Hamburg). Mit 34 Abbildungen im Text und 6 Tafeln. 1891. M. 8.—.

Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Vergleichende Studien von H. Behrens, Professor an der polytechnischen Schule in Delft. Mit 9 Figuren im Text u. 123 Figuren auf 16 Tafeln. 1894. Gebunden M. 14.—.

Anleitung zur mikrochemischen Analyse. Von Prof. Dr. H. Behrens (Delft). Mit einem Vorwort von Professor S. Heugewerf. Mit 92 Figuren im Text. 1895. M. 6.—, gebunden M. 7.—.

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien von Prof. Dr. Lassar-Cohn (Königsberg). Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 42 Figuren im Text. 1893. M. 7.50.

Dr. Heinr. König & Co.

Leipzig-Plagwitz

Chemische Fabrik

empfehlen als Specialität:

Chemisch reine organische und anorganische Präparate

und übernehmen auf Wunsch

die Darstellung neuer Präparate.

Complete Einrichtung ganzer Laboratorien.

Alleinige Vertreter für die Vereinigten Staaten:

Richards & Co. Limited, New York und Chicago.

2500 bis 3500 Tonnen

Boraxkalk

(Boronatrocalcit)

Abnahme in Jahresquanten von mindestens 500 Tonnen

zu kaufen gesucht.

Gefl. Offerten an

Chemische Fabrik Sommer & Eger, Breslau, erbeten.

Verlag von **Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.**

Analytische Chemie des Vanadins. Von **Valerian von Kleckl.** 1894.
M 1.50.

Die Chemie des Chlorophylls. Von **Dr. L. Marchlewski.** 1895. M 2.—.

Phytochemische Untersuchungen. Herausgegeben von **Dr. Robert Sachse.**
1880. M 4.—.

Die Pyridinbasen in der chemischen Litteratur. Von **Dr. Adolf Hessekiel.** 1886.
M 4.—.

Lehrbuch der Chemie und chemischen Technologie für Real-
Ober-Real- und Gewerbeschulen. Zugleich ein Leitfaden bei Vorlesungen und beim Selbst-
studium von **Dr. Otto Haussknecht.** Mit 86 Figuren im Text. 1883. M 4.50.

 Hierzu eine Beilage von **R. Fuess in Steglitz bei Berlin.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington-
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopen-
hagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia,
D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-Göttingen,
L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-
Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-
Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London, A. WERNER-
Zürich, CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz
in Zürich

und

F. W. Küster
in Clausthal.

Zwanzigster Band.

20



Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1899.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 8. März 1899.

	Seite
WALTHER HEMPEL und W. SCHEFFLER, Über eine Methode zur Bestimmung des Fluors neben Kohlensäure und den Fluorgehalt von einigen Zähnen. Mit 4 Figuren im Text	1
A. PICCINI, Über den Mangancäsiumalaun	12
W. HERZ, Über den Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats	16
A. SABANEJEFF, Über einige anorganische Hydrazinsalze und über die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure	21
R. F. WEINLAND und O. LAUENSTEIN, Über Fluorjodate	30
— — Über Fluormanganite	40
— — Über die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Wismutsäure bezw. Kaliumbismutat	46

Heft 2.

Ausgegeben am 1. April 1899.

CHRISTIAN DRICHLER, Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismut-superoxyde	81
F. A. GOOCH und MARTHA AUSTIN, Die Zusammensetzung des Ammonium-magnesiumphosphats der Analyse	121

Heft 3.

Ausgegeben am 25. April 1899.

J. M. VAN BEMMELEN, Die Absorption. IV. Abhandlung. Mit 3 Figuren im Text	185
LOUIS CLEVELAND JONES, Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Borsäure	212
JOHN T. NORTON jr., Der Einfluß der Salzsäure bei der Titration mit Natriumthiosulfat, mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der selenigen Säure	221
M. VÉZES, Die Verflüchtigung des Osmiums im Luft- oder Sauerstoffstrome	230
O. N. HEIDENREICH, Über die Bestimmung des Schwefels in Kies bei Gegenwart von Eisen	233

M. C. HARDING, Das Verhältnis einiger Salzlösungen gegen eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds	Seite 235
R. DIETZ, Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums. Mit 2 Figuren im Text	240

Heft 4.

Ausgegeben am 17. Mai 1899.

ARTHUR ROSENHEIM, Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren. III. Mitteilung. Experimentell bearbeitet von H. LINEAU, K. BIERBRAUER und M. PLATSCH	281
HERMANN S. SCHULTZE, Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink. Mit 1 Figur im Text	323
— Über das Leitvermögen von geschmolzenem Chlorzink. Mit 1 Figur im Text	333
P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY, Übernio- und Übertantalsäure und ihre Salze	340
THEODORE WILLIAM RICHARDS und ALBERTON SEWARD CUSHMAN, Revision des Atomgewichtes von Nickel. II. Mitteilung. Die Bestimmung des Nickels im Nickelbromid. Mit 2 Figuren im Text	352

Heft 5.

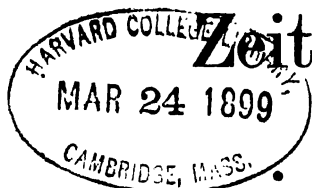
Ausgegeben am 31. Mai 1899.

ROBERT FUNK, Über die Löslichkeit einiger Metallnitrats. Mit 1 Figur im Text	393
VICTOR HOEPER, Über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxyd gases. Mit 4 Figuren im Text	419
L. MARINO, Über die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins	452
R. ABEGG und G. BODLÄNDER, Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik	453

Referate.

Referate	50, 137, 179, 264, 276, 377
--------------------	-----------------------------

Bücherschau	73, 280, 391
-----------------------	--------------



Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-
Göttingen, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS
ROOZBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover,
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,
CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**

in Zürich

in Breslau.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 8. März 1899. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von
verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Heftes M. 2.50.

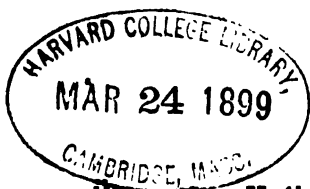
Inhalt.

	Seite
Walther Hempel und W. Scheffler, Über eine Methode zur Bestimmung des Fluors neben Kohlensäure und den Fluorgehalt von einigen Zähnen. Mit 4 Figuren im Text	1
A. Piccini, Über den Mangancäsiumalaun	12
W. Herz, Über den Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats	16
A. Sabanejeff, Über einige anorganische Hydrasinsalze und über die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure	21
R. F. Weinland und O. Lauenstein, Über Fluorjodate	30
R. F. Weinland und O. Lauenstein, Über Fluormanganite	40
R. F. Weinland und O. Lauenstein, Über die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Wismutsäure bzw. Kaliumbismutat	46

Referate	50
Bücherschau	73

Alphabetisches Inhaltsverzeichnis der Referate und der Bücherschau.

Agafonoff, A., Über die Schmelztemperaturerniedrigung d. wässerigen Lösungen von Zinnchlorid 71.	Dales, B., s. Avery, S.
Antony, U., Untersuchungen über Trinkwasser, welche Bleiröhren durchflossen haben 60.	Dietz, R., Die Löslichkeit der Halogen- salze des Zinks und Cadmiums 57.
Antony, U. u. Lucchesi, A., Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Rutheniumsulfat 60.	— s. Mylius, F.
Antony, U. und Mondolfo, G. H., Über die Methode von Reynoso zur Analyse von Phosphaten 60.	Duhem, P., Traité élémentaire de mécanique chimique fondée la ther- modynamique 76.
Avery, S. u. Dales, B., Die Fehlerquellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens 57.	Englisch, W. E., Archiv für wissen- schaftliche Photographie 79.
Bach, A., Über die Beziehung zwischen Reduktion, Elektrolyse und Einwirkung des Lichtes auf die Kohlensäure 72.	Erdmann, H., Lehrbuch der anorga- nischen Chemie 73.
Benedicks, C., Tholénit, ein neues Mineral 68.	Erlwein, G. und Weil, Th., Die Unterscheidung von Ozon, salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd 52.
Bleier, O., Neue gasometrische Methoden und Apparate 77.	Fresenius, W. und Grünhut, L., Verhalten des Berlinerblaus zu Lösungsmitteln bei Gegenwart von Fett 55.
Bodman, G., Isomorphie zwischen Salzen des Wismuts und der seltenen Erden 68.	Funk, R., Die Löslichkeit einiger Metallnitate 57.
Bornträger, H., Über einen neuen Akkumulator 54.	Garelli, F., Das Zinnbromid als Lösungsmittel bei kryoskopischen Bestimmungen 58.
— Über die Entfernung des Bleisulfates und Aufarbeitung der Bleirückstände in Akkumulatoren-Fabriken 55.	Ghersi, I., Die metallischen Legierungen und die Amalgame. Aluminium. Nickel. Die Edelmetalle und deren Nachahmungen. Bronze. Messing. Münzen und Medaillen. Löten 79.
Boussy, M., s. Marboutin, F.	Grünhut, L., s. Fresenius, W.
Castoro, N., Über das Molekulargewicht einiger anorganischer Salze 61.	Grünhut, Dr. L., Die Gewinnung des Goldes 79.
	Gurwitsch, L., Über ein neues Quecksilbervoltameter 54.



**Über eine Methode
zur Bestimmung des Fluors neben Kohlensäure und den
Fluorgehalt von einigen Zähnen.**

Von

WALTHER HEMPEL und W. SCHEFFLER.

Mit 4 Figuren im Text.

Obgleich eine große Anzahl von Chemikern sich mit der Bestimmung des Fluors beschäftigt haben, findet sich doch keine Methode in der Litteratur beschrieben, die eine genaue Bestimmung von Fluor neben Kohlensäure und Kieselsäure gestattet. Da aber die natürlichen Fluorite sehr häufig mit Karbonaten und Silikaten angetroffen werden und auch bei der Ermittlung des Fluorgehaltes von Teilen von Pflanzen und Tieren diese beiden Bestandteile immer in Frage kommen, so ist gerade für eine derartige Methode ein besonderes Bedürfnis vorhanden. Versucht man die Kohlensäure mittels verdünnter Essigsäure aus den zu untersuchenden Körpern zu entfernen, so findet man, daß man entweder einen geringen Verlust an Fluor erleidet, oder daß es nicht gelingt, die Kohlensäure vollständig zu entfernen. Es ist das der Grund, warum sich so außerordentlich widersprechende Angaben über Fluorgehalt der Knochen und Zähne finden. Nach den in der Litteratur vorliegenden Angaben erschien es möglich, daß die einerseits von FRESenius und andererseits von TAMANN ausgearbeiteten Methode, die Bestimmung von Fluor neben Kohlensäure vornehmen zu können.

Nach FRESenius werden die Fluorite in einem Glaskolben mit Kieselsäure und Schwefelsäure bei einer Endtemperatur von 150° zersetzt, das gebildete Fluorsilicium durch Überleiten von Luft, welche vorher mit Schwefelsäure, Natronkalk und Chlorcalcium von jeder Spur Kohlensäure und Wasser befreit worden ist, in U-förmige Röhren getrieben, die einerseits mit Wasser befeuchtete

Bimsteinstücke, andererseits Natronkalk und Chlorcalcium enthalten, nachdem es vorher ein leeres U-förmiges Glasrohr und eine Röhre mit Chlorcalcium mit entwässertem Kupfervitriol überzogenen Bimsteinstücke passiert hat. Die letzteren Röhren sollen verhindern, daß Schwefelsäure oder Salzsäure in das mit Wasser gefüllte Rohr gelangt. Das Fluorsilicium wird durch die mit Gewichtszunahme der mit Wasser und Bimsteinstücke und der mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllten Röhren ermittelt. Die Methode ist bei Gegenwart von Kohlensäure natürlich nicht anwendbar, weil das Wasser und der Natronkalk Kohlensäure absorbieren.

TAMANN wendet den gleichen Apparat an, nur fängt er das Fluorsilicium in Wasser auf, welches sich über Quecksilber befindet, wodurch die Verstopfung der Zuleitungsröhre mit Kieselsäurehydrat vermieden wird. Die dabei gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure wird als Kieselfluorbaryum gefällt und gewogen. Es schien die Möglichkeit vorhanden, daß man mit der kombinierten Methode von FRESSENIUS und TAMANN auch bei Gegenwart von Kohlensäure Fluor würde bestimmen können.

Da es besondere Wichtigkeit haben würde, die Methode für Substanzen anwenden zu können, die eine ähnliche Zusammensetzung wie die Knochenasche haben, so haben wir uns eine Versuchsmischung hergestellt, welche in Bezug auf die Zusammensetzung ihrer Hauptbestandtheile nicht zu sehr verschieden war von der Zahn- und Knochenasche. Die Substanz enthielt:

90 % phosphorsauren Kalk;
5 % kohlensauren Kalk;
1 % Kryolith.

Da die Phosphorsäure des Handels leicht durch Fluorwasserstoff verunreinigt sein kann, so stellte man dieselbe durch Oxydation von Phosphor mit reiner Salpetersäure her. Das Gemisch der Säuren wurde mit der genau äquivalenten Menge Kalk versetzt, eingedampft und geglüht.

Unter Einhaltung aller Vorsichtsmafsregeln, die von FRESSENIUS und TAMANN angegeben worden sind, wurden die Analysen ausgeführt.

6.0181 g der Mischung, welche 0.0316 g Fluor enthielt, ergaben 0.013 g Fluor.

6.111 g, mit einem Fluorgehalt von 0.0321 g, ergaben 0.011 g Fluor.

Die Methode giebt demnach zu niedrige Zahlen, was sich aus der Löslichkeit des Kieselfluorbaryums zur Genüge erklärt.

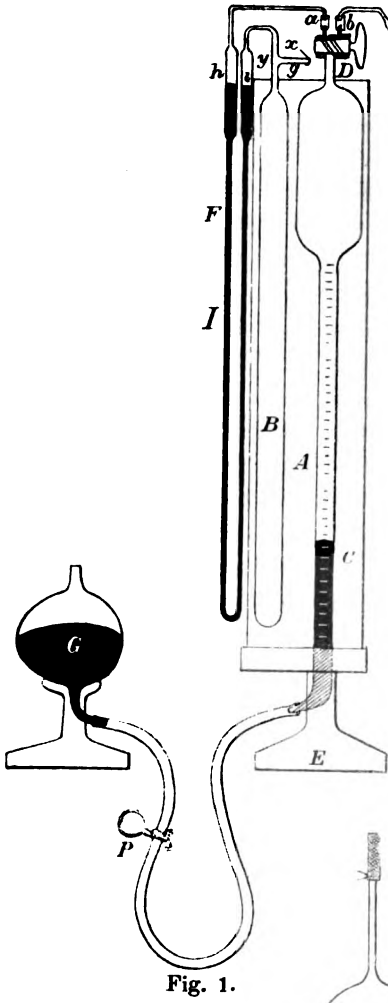


Fig. 1.

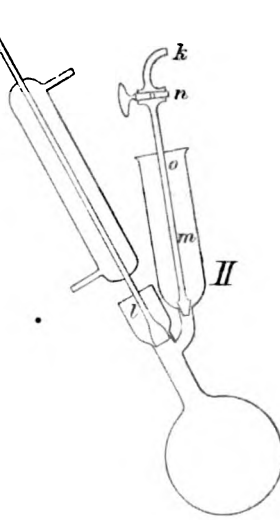


Fig. 2.

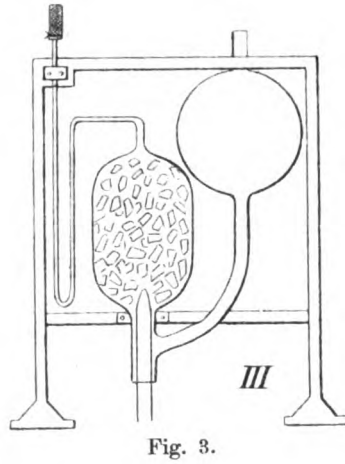


Fig. 3.

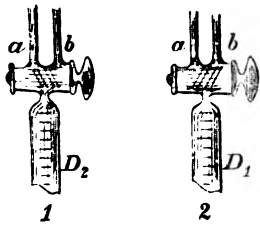


Fig. 4.



Nachdem wir eine große Zahl von Versuchen vergeblich gemacht hatten, ohne zum Ziel zu kommen, ist es uns schließlich gelungen, auf rein volumetrischem Wege eine Trennung des Fluors von der Kohlensäure zu erreichen.

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man das Fluor als Fluorsilicium nebst der Kohlensäure in einem passenden Apparat entwickelt und in einer Bürette auffängt, hierauf mittels Wassers das Fluorsilicium absorbiert und zersetzt, wobei eine geringe Quantität von Kohlensäure mit von dem Wasser aufgenommen wird, dann die Kohlensäure mittels einer mit Kalilauge gefüllten Gaspipette aus dem Gasrest vollständig entfernt und hierauf den dann verbliebenen Gasrest nochmals über das Wasser führt, in welchem das Fluorsilicium aufgefangen wurde, wobei das Wasser die mechanisch absorbierte Kohlensäure wieder an den Gasrest abgibt. Durch nochmaliges Einführen in die mit Kalilauge gefüllte Gaspipette bestimmt man dann die geringe Menge Kohlensäure, welche mit dem Fluorsilicium zusammen absorbiert worden war und zieht deren Betrag von der bei der ersten Messung gefundenen Menge des Fluorsiliciums ab.

Auf diese Weise wird es möglich, ganz scharfe Bestimmungen des Fluors neben Kohlensäure auszuführen.

Zur Entwicklung des Fluorsiliciums verwendet man zweckmäßig den von WALTHER HEMPEL¹ angegebenen Apparat zur Kohlenstoffbestimmung im Roheisen.

Der Apparat besteht aus der Gasbürette I, dem Auflösungskolben II und den Gaspipetten III und IV.

Die Gasbürette ist so eingerichtet, daß bei der Handhabung des Apparates sich alle Volumen selbstthätig auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reduzieren. Die Messungen werden über Quecksilber ausgeführt.

Die Bürette besteht aus dem Meßrohr A, dem Korrektionsrohr B und dem Manometerrohr F. Bürette und Korrektionsrohr stecken in dem weiten, mit Wasser gefüllten Glasmantelrohr C und werden von dem starken, eisernen Fuß E getragen.

Die Bürette A faßt ca. 150 ccm, der obere Teil derselben ist wesentlich erweitert; der untere ist in Kubikcentimeter und Zehntelkubikcentimeter getheilt. Bei D ist dieselbe durch einen GREINER-

¹ WALTHER HEMPEL: „Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbleißes 1893“, S. 460.

FRIEDRICH'schen doppelt gebohrten Glashahn geschlossen. Dieser Glashahn gestattet (Fig. 2) je nach Bedürfnis das Innere des Meßrohrs mit den Ansatzkapillen *a* oder *b* in Verbindung zu bringen.

Das Korrektionsrohr *B* bildet mit dem Manometerrohr *F* ein Stück; es ist ein einfaches, unten zugeschmolzenes Glasrohr und hat bei *g* eine Ansatzkapillare.

Das Manometerrohr ist eine U-förmige Glasröhre, welche bei *h* und *i* sich etwas erweitert. Mittels der Kapillare *a* ist es durch ein Gummistück mit dem Meßrohr verbunden. Um den Apparat für den Gebrauch herzurichten, saugt man durch die Kapillare etwas höchst konzentrierter Schwefelsäure in das Korrektionsrohr *B*. Man füllt ferner die Niveaueugel *G* mit Quecksilber und treibt durch Heben derselben, nachdem man den Glashahn in Stellung 1 (Fig. 2) gebracht hat, so viel Quecksilber in das Manometerrohr, daß dasselbe den Raum zwischen den beiden Marken bei *h* und *i* anfüllt. Hierauf saugt man, nachdem man den Glashahn in Stellung 2 gebracht hat, 0.2—0.3 Kubikcentimeter konzentrierte Schwefelsäure in die Bürette. Zur Normierung des Apparates muß zunächst der Inhalt des Manometerrohres von *h* bis *a* ermittelt werden. Es geschieht das, indem man das in dem Manometer befindliche Quecksilber bis nach *a* saugt, dann den Hahn *D* schließt und hierauf, nachdem der Hahn *D* in Stellung 2 (Fig. 2) gebracht ist, ein beliebig großer Luftvolumen in die Bürette bringt. Man liest dann bei offenem Hahn (also unter dem gerade herrschenden Druck der Atmosphäre) die Größe des Volumens an der Skala der Bürette ab. Hierauf dreht man den Hahn *D* so, daß die Bürette mit dem Manometerrohr kommuniziert und treibt so viel von der eingeschlossenen Luft in das Manometerrohr über, bis das Quecksilber an den Marken *h* und *i* auf beiden Seiten gleich hoch steht. Die Differenz einer zweiten Ablesung (vorausgesetzt, daß die seitlich angeschmolzene Kapillare *g* offen ist) mit der ersten Ablesung, ergibt dann die Größe des Raumes von *h* bis *a* im Manometerrohr. Um den Apparat so einzurichten, daß die Beobachtungen an der Skala des Meßrohrs *A* Volumen von 0° und 760 mm Druck entsprechen, befestigt man bei *g* einen dünnen Gummischlauch mit Quetschhahn mittels einer Drahtligatur. Das Gas wird im Manometerrohr bis *a* zurückgesaugt und der ganze Apparat bei offenem Hahn, in einem nach Norden gelegenen Raume, in welchem keine schnellen Temperaturwechsel stattfinden, in der Nähe eines Thermometers und Barometers für zwei Stunden hingestellt.

Sobald man die Überzeugung erlangt hat, daß ein ganz vollständiger Temperatúrausgleich aller Teile des Apparates stattgefunden hat, liest man zunächst ganz genau die Größen des Gasvolumens, der Temperatur und des Barometerstandes an den vorhandenen Instrumenten ab und schließt den Hahn *D*.

Hierauf berechnet man, wie groß das vorhandene Gasvolumen bei 0° und 760 mm Barometerstand sein würde. Z. B.:

das Gasvolumen betrug . . . 110 ccm
 der Barometerbestand betrug . . 753.3 mm
 die Temperatur „ . . 8.0° C.

Die Größe des Raumes von *h* bis *i* im Manometerrohre sei vorher zu 1.8 ccm ermittelt.

Ist *b* der beobachtete Barometerstand, *t* die Temperatur und *v* das beobachtete Volumen, so berechnet sich das gesuchte Volumen V_0 nach der Formel:

$$V_0 = \frac{V \cdot b}{760 (1 + 0.00367 t)}$$

Im obigen Beispiel ist es 105.6 ccm.

Da nun bei der Messung mit dem Korrektionsrohr das Gas den Raum von *h* bis *i* ausfüllt, so muß man noch die Größe desselben, das ist 1.8 ccm, davon abziehen: 105.6—1.8 = 103.8 ccm.

Um nun das Korrektionsrohr zu normieren, stellt man den Hahn *D* so, daß das Meßrohr mit dem Manometerrohr kommuniziert und drückt dann das abgemessene Gasvolumen auf die für 0° und 760 mm berechnete Größe zusammen. Selbstverständlich kommt dadurch das Quecksilber im Manometerrohr aus der Gleichgewichtslage. Man bläst nun durch den bei *g* angesteckten Gummischlauch so viel Luft in das Korrektionsrohr ein, bis das Quecksilber im Manometerrohr im Gleichgewicht steht und klemmt dann den bei *g* aufgesetzten Gummischlauch mit einem starken Quetschhahn direkt vor der Kapillaren *g* zu. Da ein Gummischlauch für längere Zeit keine Garantie vollständiger Dichtheit bieten würde, so handelt es sich jetzt noch darum, die Kapillare *g* zuzuschmelzen. Dies ist wegen des höheren Druckes, welcher im Innern herrscht, nicht ohne weiteres möglich; es gelingt jedoch leicht, wenn man die Gummiverbindung des Manometerrohres mit der Bürette bei *a* löst, hierauf das Korrektionsrohr *B* in eine Kältemischung von Kochsalz und Eis stellt und es so lange darin läßt, bis das Quecksilber im Manometerrohr anzeigt, daß im Innern des Korrektionsrohrs ein geringerer Druck ist als in der äußeren Atmosphäre. Man kann dann das

Rohr *g* bei *x* (in der Zeichnung ist das Rohr *g* im abgeschmolzenen Zustande dargestellt) mit einem Bunsenbrenner erwärmen und durch Abziehen des erweichten Glases verschließen. Sollte die Erhitzungsstelle sehr nahe an der Stelle *g* liegen, wo das Kapillarrohr eingeschmolzen ist, so daß man befürchten muß, das Rohr könnte an der Einschmelzstelle zerspringen, so überstreicht man diese Stelle *g* vor dem Erhitzen mit etwas mit Wasser angerührtem Gyps, der nach dem Erstarren einen trefflichen Schutz gegen zufällige Überhitzungen bietet. Der Gyps kann nachträglich mit etwas Wasser leicht entfernt werden.

Wird das so hergerichtete Korrektionsrohr dann wieder mit dem Mefsrohr verbunden, so geben die Ablesungen direkt auf 0° und 760 mm Druck reduzierte Gasvolumina, wenn man bei denselben den Hahn in Stellung 1 bringt und dann durch Heben oder Senken der Niveaueugel das zu messende Gasvolum so einstellt, daß das Quecksilber im Manometerrohr im Gleichgewicht ist.

Hat man keine derartige Gasbürette zur Hand, so kann man die Messung auch in jeder beliebigen Gasbürette ausführen, vorausgesetzt daß man dieselbe mit Quecksilber füllt und etwas Schwefelsäure hineinbringt; nur muß man dann bei der Berechnung die Schwankungen des Barometerstandes und der Temperatur mit in Rechnung bringen.

Die Einrichtung des Auflösungskolbens II ist aus Fig. 1 ersichtlich. Der Kolben hat einen seitlich angeschmolzenen Rohransatz, in welchen eine durch einen Hahn verschließbare Ventilröhre paßt. Ein LIEBIG'scher Kühler kann mittels eines Glockenschliffes gasdicht mit dem Kolben verbunden werden. Der Inhalt des Kolbens ist etwa 200 ccm.

Die Gaspipette III ist eine gewöhnliche Pipette für feste und flüssige Absorptionsmittel, welche mit einer Ätzkalilösung gefüllt wird, die man erhält durch Auflösen von 100 g Ätzkali in 200 g Wasser.

Die Gaspipette IV besteht aus dem Absorptionsgefäß *a* und dem Niveaugefäß *b*, sie wird mit Quecksilber gefüllt und gestattet kleine Quantitäten von Reagens zu verwenden. Zur Absorption des Fluorsiliciums beschickt man sie mit 5 ccm Wasser.

Zur Entwicklung des Fluorsiliciums wird die Substanz mit der 15fachen Menge von der zu erwartenden Menge Fluor fein gepulverten Quarzes gemeugt. Zur Entfernung jeder Spur von orga-

nischer Substanz wird der Quarz vorher längere Zeit in einer Muffel unter lebhaftem Luftzutritt geglüht.

Die zu verwendende Schwefelsäure wird, um sie vollständig von jeder Spur von organischen Körpern und von den Oxyden des Stickstoffes zu befreien, in der Weise hergestellt, daß man gewöhnliche höchst konzentrierte Schwefelsäure nimmt und diese nach Zumischen von etwa 5 g Schwefelblumen auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eindampft.

Zur Ausführung eines Versuches trocknet man den Zersetzungskolben II sorgfältig, dann bringt man mittels eines langen Wägeböhrchens die zu untersuchende Substanz und die entsprechend Menge Quarzpulver hinein und mischt diese durch Umschwenken möglichst innig; hierauf wird der Zersetzungskolben mittels der Kapillare *b* und eines guten trockenen Stückes Gummischlauch, mit der mit Quecksilber gefüllten Gasbürette I verbunden.

Der Gummischlauch wird mit Ligaturen von ganz dünnen Eisendraht versehen.

In die Gasbürette ist vor dem Versuch etwa 0.25 ccm ganz konz. Schwefelsäure gebracht worden, um mit Sicherheit Zersetzung des Floursiliciums, welche durch Wasser hervorgerufen werden könnte, zu vermeiden.

In die Glocke bei *l* und *m* gießt man konz. Schwefelsäure.

Hierauf evakuiert man mittels einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe durch die Kapillare *k* den Entwicklungskolben II und läßt dann durch Heben des Ventilrohrs *o* Schwefelsäure in den Kolben treten. Durch gehöriges Umschwenken bringt man die Schwefelsäure in innige Berührung mit dem Gemisch von Quarz und Substanz und erhitzt hierauf bis zum vollständigen Sieden der Schwefelsäure.

Ist der Siedepunkt erreicht, so kann man sicher sein, daß alles Fluor in Fluorsiliciums übergeführt ist.

Man unterbricht daher das Erhitzen und verdrängt mittels konz. Schwefelsäure, die man vorsichtig durch Heben des Ventilrohrs *o* eintreten läßt, das entwickelte Gas vollständig in die Bürette.

Man löst dann den Zersetzungskolben von der Bürette und bestimmt das Gesamtvolumen der entwickelten Gase.

Sollte nicht genug Gas entwickelt sein, so läßt man noch so viel Luft in die Bürette, bis das Gesamtvolumen etwa 110 ccm beträgt.

Hierauf wird die Bürette mittels einer Kapillare mit der auf einem Bänkchen stehenden Quecksilberpipette IV verbunden, in welcher sich 5 cbm Wasser befinden, dann das Gas übergeführt und 5 Minuten lang mit dem Wasser geschüttelt.

Dann führt man das Gas in die Bürette zurück und bestimmt die Volumverminderung.

Hierauf bringt man das verbliebene Gas in die mit Kalilauge gefüllte Pipette zur Absorption der Kohlensäure und führt es wieder zurück in die Gasbürette. Nach der Bestimmung des Volumens bringt man den Gasrest nochmals über das Wasser, welches zur Absorption des Fluorsiliciums gedient hatte und schüttelt dasselbe 3 Minuten lang, worauf man es zurück in die Bürette führt und das verbliebene Volumen an der Skala abliest. Hierauf bringt man das Gas nochmals in die Ätzkalipipette und bestimmt dadurch die kleine Quantität Kohlensäure, die von dem Fluorsilicium bei der ersten Absorption von dem Wasser aufgenommen wurde.

Da sich alle Operationen mit großer Schnelligkeit ausführen lassen, so ist es leicht möglich in Zeit von zwei Stunden eine Fluorbestimmung durchzuführen.

Zur Beurteilung der Genauigkeit der Methode diene nachfolgende Analyse:

2.156 g Versuchssubstanz ergaben 3.56 ccm Fluorsilicium, während die Theorie 3.45 ccm erforderte.

Analyse von Zähnen.

Da direkte Versuche zeigten, daß sowohl Fluorcalcium als Fluornatrium beim Erhitzen auf etwa 1000° erheblich verdampfen

1.495 g Fluorcalcium verloren nach 15 Minuten andauerndem Glühen bei 1000° 0.019 g, bei Rotglut 0.0005 g,

4.367 g Fluornatrium verloren bei 1000° 0.104 g, bei Rotglut 0.00075 g,

so wurde zunächst untersucht, ob es möglich sei, Zähne ohne Verlust an Fluor zu veraschen. Zu diesem Zwecke wurden die fein gepulverten Zähne in einem Elementarofen mit Sauerstoff verbrannt. Dabei war der Versuch so angeordnet, daß sich vor der Schicht der Zahnmasse eine 5 cm lange Rolle eines dichtmaschigen Platindrahtnetzes befand und hierauf eine etwa 10 cm lange Schicht von erbsengroßen Stücken von Marmor folgte. Die Marmorstücke wurden während der Verbrennung auf etwa 100° erhitzt, sie sollten dazu dienen, etwa verdampftes Fluorcalcium oder Fluornatrium zurückzuhalten. Nachdem der Teil der Röhre, wo sich das Platin-

drahtnetz befand, zu heller Rotglut erhitzt war, wurde die Zahnschubstanz in einem langsamen Strom von Sauerstoff nach und nach erhitzt. Alle organische Schubstanz verbrannte so vollständig, der vorgelegte Marmor zeigte jedoch nach Beendigung der Versuche keine Spur von Fluor.

Die Veraschung von Zähnen gelingt im Elementarrohr mit Sauerstoff leicht, wenn man nur dafür sorgt, daß dieselben vorher gut zerkleinert werden und das Pulver in ganz dünner Schicht im Rohre liegt.

Da es höchst wichtig ist, daß Körper, die organische Substanzen enthalten, wenn der Fluorgehalt bestimmt werden soll, ganz vollständig verascht sind, da die geringste Spur von zurückgebliebener Kohle beim Kochen mit Schwefelsäure zur Bildung von schwefliger Säure Veranlassung geben würde, die dann mit dem gebildeten Fluorsilicium vom Wasser aufgenommen wird, so halten wir die Veraschung in der Elementarröhre im Sauerstoffstrom für sehr zweckmäßig. Zu den nachfolgenden Analysen sind die Zähne in der beschriebenen Weise verascht worden.

Pferdezähne.

Analyse I.

2.332 g Zahnasche ergaben nach dem Schütteln mit Wasser 2.05 ccm Volumenverminderung, in der Ätzkalipipette 16.12 ccm Kohlensäure, durch Schütteln des Gasrestes mit dem Wasser, welches zur Absorption des SiF_4 gedient hatte, erhielt man eine Volumenvermehrung von 0.95 ccm, wovon 0.65 ccm mit Ätzkali absorbiert waren, hieraus ergibt sich $2.05 - 0.65 = 1.4$ ccm SiF_4 , entsprechend 0.2 % Fl.

Analyse II.

2.274 g Zahnasche ergaben mit Wasser 3.2 ccm Volumenverminderung, nach Abzug der vom Wasser absorbierten Kohlensäure 2.6 ccm SiF_4 , entsprechend 0.39 % Fluor. Die ursprünglich im Gasgemisch enthaltene Kohlensäure betrug 15 ccm.

Analyse III.

2.419 g Zahnasche, vom Wasser absorbiert, ergaben nach Abzug der CO_2 , 2.2 ccm SiF_4 , entsprechend 0.31 % Fluor. Die ursprünglich im Gasgemisch enthaltenen Kohlensäure betrug 15.9 ccm.

Menschenzähne.

Es wurden untersucht 2 Stück kranke und 4 Stück gesunde Zähne, zu jeder Analyse wurden 2 Zähne verwendet, welche gesondert verascht wurden. Die Resultate waren die nachfolgenden:

Menschen- zähne	Angewendete Menge der Zahnsache in g	Gefundenes SiF ₄ + CO ₂	CO ₂	CO ₂ , welche vom Wasser aufgenommen war	SiF ₄ in ccm	Fl in g	% an Fl in der Zahnsache
Krank	1.793	1.0	4.65	—	1.0	0.0034	0.19
Gesund	1.434	1.5	5.8	0.4	1.4	0.0047	0.33
Gesund	0.831	1.6	3.5	—	1.6	0.0054	0.52

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1898.

Über den Mangancäsiumalaun.

Von

A. PICCINI.¹

In meiner Mitteilung über die Titanalaune habe ich auch auf die elektrolytische Darstellungsweise des Mangancäsiumalauns gelegentlich hingedeutet.² Es schien mir nicht korrekt, in Einzelheiten einzugehen, da Herr Prof. CHRISTENSEN sich dieses Arbeitsgebiet reserviert hatte³ und ich mit ihm darüber schon in Korrespondenz getreten war. Indessen nach einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung scheint es, daß die Herren HOWE und O'NEAL⁴ von meinen Versuchen nicht vollkommen überzeugt sind, sowohl weil, nach MITSCHERLICH, niemand mehr die Manganalaune darstellen konnte und weil auch ihnen, selbst durch Anwendung eines mit dem meinen ähnlichen Prozesses, die Darstellung der fraglichen Alaune nicht gelungen ist.

Herr Prof. CHRISTENSEN (welcher sich das weitere Studium der Manganalaune reserviert hat) war so freundlich, wofür ich ihm sehr verbunden bin, mir die Erlaubnis zu geben, über die Darstellung des Mangancäsiumalauns das Nöthigste mitzuteilen, damit seine Darstellung allen leicht werde.

Man löst 1 g völlig reines Manganosulfat ($\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und 1 g ganz reines Cäsiumsulfat in 15 ccm Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf 3 Vol. Wasser) und gießt die Lösung in einen Platintiegel, in welchen man einen an einem Ende mit gutem Pergamentpapier verschlossenen und mit der obigen Schwefelsäure gefüllten Platintubus taucht. Den Platintiegel verbindet man mit dem positiven Pol eines Elements, während ein in die Schwefelsäure des Tubus getauchtes Platinblech mit dem negativen Pol verbunden wird. Der von mir angewandte Strom betrug etwa 50 Milli-Amp. Man kann auch einen

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² *Z. anorg. Chem.* 18, 355.

³ „Særtryk af Overs. over D. K. D. Vidensk. Selks. Forh.“ (1896) S. 104.

⁴ *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1898) 20, 764.

etwas stärkeren Strom anwenden; was außerdem eine große Wichtigkeit besitzt, um die Fällung der Manganoxyde zu verhindern, ist das häufige Umrühren der Lösung, die niedere Temperatur, die Schwefelsäuremenge und die Vorsicht, die Elektrolyse nur so lange fortzusetzen, bis das Manganoxydul sich gerade in Sesquioxyd vollständig umgewandelt hat. Es ist nicht ratsam, bei einer über 15° liegenden Temperatur zu arbeiten; besser ist es, die Elektrolyse bei niederer Temperatur, sogar selbst bei 0° , wenn man keine meßbaren Krystalle bekommen will, auszuführen.

Man erhält somit, in dem Maße, in welchem die Oxydation sich vollzieht, ein krystallinisches Pulver, dessen rote Farbe an die des Silberchromats erinnert, welches nach dem Trocknen zwischen Fließpapier sofort analysiert werden kann, da es vollkommen rein ist. Wenn man meßbare Krystalle erhalten will, führt man die Elektrolyse bei $10-15^{\circ}$ aus und nach 2 Stunden läßt man, während langer Zeit, die Flüssigkeit an einem kühlen Orte ($5-10^{\circ}$) stehen. Es ist jedoch besser, zuerst die Lösung des Mangansulfats (1 g in 10 ccm Schwefelsäure 1:3) der Elektrolyse zu unterwerfen, dann nach der erfolgten vollständigen Oxydation die Cäsiumsulfatlösung (1 g in 5 ccm Schwefelsäure 1:3) hinzuzufügen und an einem kühlen Orte krystallisieren zu lassen. Man vermeidet hierdurch, daß ein Teil des Cäsiums durch das Diaphragma, endosmotisch oder kathodisch übergeführt, hindurch diffundiert.

Herr Dr. BARTALINI, Professor an der Universität Ferrara, hat die Freundlichkeit gehabt, die Krystalle des Mangancäsiumalauns zu untersuchen und beschreibt sie folgendermaßen:

„Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch. Beobachtete Formen: $\{111\}$, $\{100\}$, $\pi\{210\}$. Die zwei ersten vorherrschend, letztere untergeordnet. Granatrote, durchsichtige Krystalle. Größe: $\frac{1}{2}$ -1 mm. Alle Flächen sind ziemlich gut spiegelnd und liefern hinreichend gute Messungen.

Winkel	Grenze	n	Mittel	Berechnung
(100):(111)	$54^{\circ} 34' - 54^{\circ} 50'$	4	$54^{\circ} 43'$	$54^{\circ} 44'$
(111):(1 $\bar{1}$ 1)	$70^{\circ} 21' - 70^{\circ} 36'$	3	$70^{\circ} 31'$	$70^{\circ} 32'$
(100):(210)	$26^{\circ} 24' - 26^{\circ} 4'$	6	$26^{\circ} 29'$	$26^{\circ} 34'$
(210):(010)	$63^{\circ} 15' - 63^{\circ} 37'$	6	$63^{\circ} 24'$	$63^{\circ} 26'$
(210):(111)	$39^{\circ} 13' - 39^{\circ} 14'$	2	$39^{\circ} 13\frac{1}{2}'$	$39^{\circ} 14'$

Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, Glasglanz. Durch ein kleines und unvollkommenes optisches Prisma (111) ($\bar{1}\bar{1}1$) ging nur rotes Licht durch, für welches ein zwischen 1.4866—1.4793 schwankender Brechungsexponent bestimmt wurde.“

Das Krystallpulver ist korallenrot. Das Wasser und die verdünnten Säuren zersetzen sofort dieses Alaun, indem Mangandioxyd abgeschieden wird. Die Schwefelsäure 1:3 löst es mit weinroter Farbe auf; die konz. Salpetersäure löst es mit gelbbrauner Farbe, und aus der Lösung scheidet sich nachher ein brauner Niederschlag aus; konz. Salzsäure giebt Chlor und eine braungelbe (Manganbioxyd) Flüssigkeit, die beim Erwärmen farblos wird.

Der Alaun schmilzt in seinem Krystallwasser bei etwa 40°; über dieser Temperatur entweicht ein Teil des Wassers; aber man kann dieses durch Erhitzen nicht vollständig austreiben, ohne das Salz zu zersetzen.

Durch die qualitative Analyse der verschiedenen Präparate hat sich die Abwesenheit von Thonerde und von anderen Verunreinigungen erwiesen. Die quantitative Analyse wurde vollständig ausgeführt. Das Oxydationsvermögen der Substanz wurde festgestellt, indem ein bestimmtes Gewicht der Substanz mit der Lösung einer bekannten Quantität Ferrosulfat gemischt und das unveränderte Ferrosulfat bestimmt wurde. Behufs Bestimmung der Schwefelsäure wurde die Substanz in starker Salzsäure aufgelöst, die Lösung auf dem Wasserbad fast zur Trockne verdampft, dann mit Wasser aufgenommen und mit Chlorbaryum gefällt. Das Wasser wurde durch Erhitzen mit trockenem Natriumkarbonat ausgetrieben und in einem Bimsteinschwefelsäurerohr aufgefangen. Zur Bestimmung des Cäsiums und des Mangans wurde der Alaun im Platintiegel gewogen, mit einer Lösung von schwefliger Säure behandelt, und nach Verdampfen im Luftbad, der Rückstand bis zum konstanten Gewicht vorsichtig gegläht. Beide Sulfate wurden nachher in Wasser aufgelöst und das Mangan mit Schwefelammonium als Mangansulfid abgeschieden, darauf in Sulfat umgewandelt und gewogen. Die Flüssigkeit, von welcher das Mangansulfid abfiltriert worden war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und abgedampft, dann zur Trockne verdampft und so das Cäsium als Sulfat gewogen.

I. 0.7459 g Ferrosulfat reduzierten, nachdem sie mit 0.3090 g Substanz reagiert hatten, 13.6 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung.

II. 0.7290 g Substanz gaben einen Rückstand von 0.4048 g, welcher aus 0.2212 g Cäsiumsulfat und 0.1821 g Mangansulfat bestand.

III. 0.4421 g Substanz gaben 0.3505 g Baryumsulfat.

IV. 0.5726 g „ „ 0.2091 g Wasser.

Daraus erhält man:

Berechnet:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
2MnO	= 142	11.93	—	11.74	—	—
O	= 16	1.33	1.34	—	—	—
4SO ₃	= 320	26.87	—	—	27.22	—
Ca ₃ O	= 281	23.60	—	23.60	—	—
24H ₂ O	= 432	36.27	—	—	—	36.51
	1191	100.00				
MnSO ₄ + Ca ₃ SO ₄	=	55.67	—	55.52	—	—

Die vollständige quantitative Analyse und die goniometrische Untersuchung bestätigen meine ersten Versuche; die Darstellung des Alauns, ohne Anwendung eines Thonerdediaphragmas,¹ beweist außerdem, daß die Anwesenheit jener Base nicht notwendig ist, nicht einmal, um eine prädisponierende Wirkung auszuüben.

Herr Prof. CHRISTENSEN wird gewiß im Laufe seiner Untersuchungen dieser Alaune bessere Darstellungsmethoden auffinden als ich, der ich den Gegenstand nur berührt habe. Er wird auch, was mir nicht schwer scheint, die Fähigkeit des Mangansesquioxyds Alaune zu geben, mit den anderen Eigenschaften, durch welche das Mangansesquioxyd von den anderen Sesquioxyden unterschieden wird, in Einklang zu bringen wissen.

¹ Z. anorg. Chem. 18, 359.

Florenz, Pharmaceut.-chem. Laborat. des Istituto Superiore.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1898.

Über den Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats.

VON

W. HERZ.

Zu den wichtigsten quantitativen Reaktionen des Eisens gehört die Ausfällung des basischen Eisenacetats durch Aufkochen einer normalen Ferriacetatlösung. Dabei scheint es nur wenig bekannt zu sein, daß diese Ausfällung in einer völlig reinen, neutralen Ferriacetatlösung nicht vor sich geht, sondern daß stets die Anwesenheit von Salzen dazu nötig ist, obgleich diese Thatsache bereits von REINITZER¹ ausführlich beschrieben worden ist. Eine reine Lösung von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ kann man eindampfen, ohne daß eine Abscheidung stattfindet.

Die Darstellung einer reinen neutralen Eisenacetatlösung geschieht in ähnlicher Weise, wie dies REINITZER² angegeben hat. Es wird $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durch Ammoniak aus einer Eisenchloridlösung gefällt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr ergibt. Dann wird das Eisenhydroxyd in der Kälte mit Essigsäure übergossen und stehen gelassen, wobei nach einigen Stunden eine tiefrote Lösung entsteht. Dieselbe wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und hinterläßt das Ferriacetat als glasige, rote, amorphe Masse, deren Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ aus der Analyse folgt:

0.7298 g des lufttrocken gemachten Körpers ergeben beim Glühen 0.2511 g Fe_2O_3 , während berechnet 0.7298 g $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, 0.2505 g Fe_2O_3 ergeben müssen.

Setzt man die neutrale Ferriacetatlösung längere Zeit (10 Stunden und mehr) der Einwirkung der Wasserbadtemperatur aus, so tritt freilich eine Umsetzung ein. Ich konnte hierbei nicht nur die

¹ *Monatsh. Chem.* 3, 256.

² l. c.

Entstehung von basisch essigsaurem Eisen, sondern auch die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ beobachten, das dann in glänzenden, kleinen, bräunlichen Krystallschüppchen zurückbleibt.

Läfst man eine Lösung von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält sie sich selbst im Vakuumexsiccator tage- und wochenlang; ist die Lösung aber nicht ganz rein, so scheidet sich nach kurzer Zeit, manchmal schon nach 3—4 Stunden, ein gelblicher Niederschlag aus, der durch jedes Filter hindurch geht und ein kolloidales Eisensalz darstellt.

Während also weder langes Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, noch kurz anhaltendes Erhitzen die Zersetzung des reinen Ferriacetats in das basische Salz bewirken, erfolgt die Umwandlung schon durch längeres Erwärmen auf mittlere Temperaturen. So konnte ich bei 44°C . die Zerlegung des Ferriacetats genau untersuchen, zumal bei dieser Temperatur die Reaktion so langsam verläuft, daß man sie quantitativ verfolgen kann. Das entstandene Zersetzungsprodukt hat die Zusammensetzung $\text{FeC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$, wie aus der Analyse hervorgeht:

0.2089 g des lufttrockenen Zersetzungsproduktes ergeben beim Glühen 0.1126 g Fe_2O_3 , während berechnet diese Menge Fe_2O_3 0.2097 g $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ entspricht.

Die Zersetzung erfolgt also nach folgender Gleichung:



Obleich sich an der Reaktion 3 Moleküle beteiligen, verläuft die Reaktion im monomolekularen Sinne, weil das Wasser in so großem Überschuß vorhanden ist, daß die Verminderung desselben vernachlässigt werden kann. Monomolekulare Reaktionen sind aber in ihrem Verlaufe durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\frac{dx}{d\delta} = k(A - x),$$

wo A die vorhandene Stoffmenge, x die in der Zeit δ umgesetzte Menge und k eine für die Umsetzung charakteristische Konstante darstellen. Die obige Gleichung kann auch in folgende Form gebracht werden:

$$\frac{1}{\delta} \log \text{nat} \frac{A}{A-x} = k,$$

oder da die natürlichen Logarithmen den dekadischen proportional

sind, so muß auch

$$\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x} = k$$

sein.

Diese Konstante habe ich in einer Zahl von Beobachtungen bei 44° C. zu bestimmen gesucht.

Zuerst beobachtete ich, daß bei 44° nach 4 Minuten noch keine Umsetzung zu bemerken war, und ich benutzte diese Erscheinung, um meine Methode zur quantitativen Bestimmung des in einer bestimmten Zeit umgesetzten Ferriacetats zu begründen:

In einem Trockenschrank, der genau auf 44° C. eingestellt war, ließ ich die neutrale Lösung von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ eine bestimmte Zeit lang stehen und filtrierte dieselbe dann durch ein Filter, das von einem Wassermantel von 44° umgeben war. Da, wie eben gesagt, die Zersetzung während weniger Minuten nicht nachweisbar ist, so konnte man die zur Filtration nötige Zeit (höchstens 1 bis 2 Minuten) außer achtlassen. Es wurde dann mit Wasser von 44° gewaschen, bis im Waschwasser kein Eisen mehr nachweisbar war, und darauf das auf dem Filter liegende basische Eisenacetat quantitativ bestimmt.

Der Prozentgehalt der benutzten Lösungen wurde bestimmt, indem man in denselben quantitativ das Eisen bestimmte und auf $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ umrechnete.

Nach dieser Methode verfuhr ich in den folgenden Versuchen. In den Tabellen steht in der ersten Rubrik die Zeit, während der die Lösung auf 44° erhitzt wurde, in der zweiten Rubrik die während dieser Zeit umgesetzte Menge (berechnet auf $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$) und in der dritten Rubrik die hieraus berechnete Konstante $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$.

I. Reihe.

Die Lösung enthielt 3.94 % $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, und es wurden zu jedem Versuche 5.0457 g Lösung verwendet. $A = 0.1987$ g.

δ	x	k
236 Minuten	0.0204 g	0.00199
321 „	0.0268 g	0.00196
391 „	0.0317 g	0.00193
596 „	0.0452 g	0.00188
833 „	0.0591 g	0.00184

II. Reihe.

Die Lösung enthielt 3.40 % $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, und es wurden zu jedem Versuche 5.0177 g Lösung verwendet. $A=0.1706$ g.

δ	x	k
304 Minuten	0.0221 g	0.00198
423 „	0.0298 g	0.00197
542 „	0.0372 g	0.00197

Es findet also innerhalb gewisser Zeitgrenzen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung statt. Wählt man aber die Zeitgrenzen noch weiter, so hört diese Übereinstimmung auf, und zwar ist der Grund für diese Störung ein doppelter.

Wie aus der vorhin geschriebenen chemischen Gleichung hervorgeht, ist der Prozess der Zersetzung des Ferriacetats umkehrbar, indem nach einiger Zeit die Reaktion nach folgendem Sinne verläuft:



Es muß also nach einiger Zeit die Menge umgesetzter Substanz geringer werden, als die Theorie voraussieht, was auch in der That der Fall ist. Während nämlich, wie in der Tabelle der I. Reihe angegeben, aus 5.0457 g 3.94 %iger Lösung nach 833 Minuten 0.0591 g $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ zersetzt sind, sind nach 956 Minuten aus derselben Menge Lösung 0.0602 g $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ als zersetzt nachweisbar.

Der Wert $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ ist für diesen Fall 0.00164, also viel kleiner geworden.

Eine zweite Störung wird durch die katalytische Wirkung der bei der Reaktion entstehenden Essigsäure verursacht. Der Wert der zersetzten Menge wird durch die Katalyse zunächst erhöht werden und am Anfang der Reaktion deutlich hervortreten. So findet man z. B., daß in den 5.0457 g 3.94 %iger Lösung nach 134 Minuten 0.0198 g Acetat zersetzt sind, ein Wert, der nach der Theorie viel zu hoch liegt und dem Ausdruck $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ gleich 0.00339 entsprechen würde. In 101 Minuten werden aus 5.0177 g 3.40 %iger Lösung 0.0140 g Acetat zersetzt, was den Wert $\frac{1}{\delta} \log \frac{A}{A-x}$ gleich 0.00366 ergibt. Wenn die Menge der entstandenen freien Essigsäure im Laufe der Umsetzung weiter wächst, wird ihr katalytischer

Einfluß durch die Umkehrung der Reaktion stetig gemindert, bis zuletzt die katalytische Wirkung durch die Umkehrung völlig verdeckt wird.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß bei 44° C. die Umsetzung des Ferriacetats in basisch essigsaures Eisen den Verlauf einer monomolekularen Reaktion zeigt, daß diese Reaktion bei dieser Temperatur umkehrbar ist, und daß schließlich Essigsäure auf diese Umsetzung katalytisch einwirkt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1898.

Über einige anorganische Hydrazinsalze und über die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure.

Von

A. SABANEJEFF.

In meiner letzten Abhandlung über die Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze¹ ist angezeigt worden, daß bei weitem nicht alle möglichen Isomere erhalten werden konnten. Dabei wurden einige noch nicht beschriebene Hydroxylamin- und Hydrazinsalze dargestellt und mehr oder weniger untersucht. Die vorliegende Abhandlung enthält einige Daten über die Dithionathe, Amidosulfonate, Subphosphate, Sulfite und hauptsächlich die Nitrates des Hydrazins. Am Ende ist eine einfache, zur Demonstration in der Vorlesung sehr bequeme Methode der Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure beschrieben.

Hydrazindithionate.

Das saure Salz $N_2H_4H_2S_2O_6$ kann aus Hydrazinsulfat und Baryumdithionat erhalten werden; es verändert sich nicht in Wasser, scheidet sich bei Konzentration ohne Erwärmung in Form von langen, in Wasser leicht löslichen und bald sich zersetzenden Prismen aus. Unter einigen Vorsichtsmaßregeln wurden diese Krystalle gesammelt, schnell zwischen Löschpapier gelegt und analysiert:

0.4510 g Salz wurden in Wasser gelöst und nach lange andauerndem Kochen, zum Zweck der Vertreibung des Schwefligsäureanhydrids, mit einer Lösung von Chlorbaryum versetzt, wobei man 0.5549 g $BaSO_4$, d. h. 16.89 %, im ganzen aber $2 \times 16.89 = 33.78$ %, Schwefel erhielt, während nach der Formel $N_2H_4H_2S_2O_6$ 34.02 % S berechnet wird.

Wenn man die Lösung dieses Salzes in einem Exsiccator mit Schwefelsäure stehen läßt, so scheiden sich, nach Maßgabe der

¹ Z. anorg. Chem. 17, 480.

Konzentration, zuerst lange prismatische Krystalle dieses Salzes aus, welche sich bald unter Ausscheidung von Schwefelsäureanhydrid zersetzen und man bekommt im Rückstand Hydrazinsulfat und grofse, gut ausgebildete, charakteristische Krystalle des neutralen Salzes $(N_2H_4)_2H_2S_2O_6$. Das Salz $N_2H_4H_2S_2O_6$, dessen Formel durch die Analyse bewiesen worden ist, ist durch die Art seiner Entstehung und seiner Zersetzung unzweifelhaft ein Polymeres der Amidosulfonsäure NH_2SO_3H .

Das neutrale Salz $(N_2H_4)_2H_2S_2O_6$ erhält man direkt aus mit Hydrazinhydrat neutralisiertem Hydrazinsulfat und Baryumdithionat. Vortreffliche Krystalle desselben, einmal getrocknet, halten sich ohne Veränderung. (Ihre Analyse ergab 28.36 % S, Theorie — 28.32 % S.)

Hydrazinamidosulfonate.

Der Versuch, das saure Salz $(NH_2SO_3H)_2N_2H_4$ zu bekommen; blieb ohne Erfolg. Die bei der Wechselwirkung von Baryumamidosulfonat und Hydrazinsulfat erhaltene Lösung scheidet nach der Konzentration im Exsiccator Krystalle von Amidosulfonsäure aus.

0.4046 g dieser Krystalle gaben 0.9509 g $BaSO_4$, d. h. 32.27 % S, berechnet für NH_2SO_3H 32.65 % S.

Außerdem bleibt ein Syrup zurück, der sehr schwer zu einer krystallinischen Masse des Salzes $NH_2SO_3H.N_2H_4$ erstarrt. Dieses in Wasser sehr leicht lösliche Salz erhält man am bequemsten aus neutralem Hydrazinsulfat und Baryumamidosulfonat

I. 0.1902 g dieses Salzes forderten zur Oxydation 39.32 ccm Chamäleonlösung (7.865 g im Liter), folglich enthielten sie 21.61 % N.

II. 0.1249 g Substanz forderten zur Oxydation 25.85 ccm jener Chamäleonlösung, folglich enthielten sie 21.63 % N.

$NH_2SO_3H.N_2H_4$ enthält 21.70 % Hydrazinstickstoff.

Also existiert nur ein Hydrazinamidosulfonat.

Hydrazinsubphosphate.

Außer dem in der Abhandlung über die Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze¹ beschriebenen Salze $N_2H_4H_4P_2O_6$ ist durch Neutralisation der Unterphosphorsäure mit Hydrazinhydrat, wobei als Indikator Methylorange diente, noch das Salz $(N_2H_4)_2H_4P_2O_6$ erhalten worden. Es krystallisiert in der Form von groben Prismen, welche in Wasser ziemlich gut löslich sind.

¹ Z. anorg. Chem. 17, 490.

0.3181 g Substanz 0.3070 g BaSO₄.

(N₂H₄)₂H₄P₂O₆. Berechnet: 27.43 % P.

Gefunden: 26.96 „ P.

Das Doppelsalz N₂H₄NH₂H₄P₂O₆ wurde durch Neutralisation der Lösung von N₂H₄H₄H₄P₂O₆ durch Ammoniak mittels Methylorange und Konzentration ohne Erwärmen erhalten. Die kleinen Krystalle sind in Wasser gut löslich und unter dem Mikroskop homogen.

I. 0.3369 g Substanz 0.3531 g Mg₂P₂O₇.

II. 0.3476 g „ 0.3636 g „

N₂H₄NH₂H₄P₂O₆. Berechnet: 29.38 % P.

Gefunden: 29.17 und 29.11 % P.

Hydrazinsulfite.

Untersucht von A. SPERANSKY.

Beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine wässrige Lösung von Hydrazinhydrat findet eine beträchtliche Erwärmung statt. Als die Lösung eine gelbe Farbe annahm, wurde zum Zweck der Ausscheidung des festen Salzes auf verschiedene Weise verfahren: 1) man ließ sie im luftverdünnten Raume krystallisieren oder 2) in einer Atmosphäre von Schwefligsäureanhydrid oder sie wurde 3) mit Alkohol präcipitiert. Die nach dem ersten Verfahren erhaltene Substanz enthielt 30.12 % Schwefel, die nach dem zweiten erhaltene 30.20 % und die nach dem dritten 30.20 % S und 26.47 % N. Diese Daten zeigen, daß die krystallinische Substanz die Zusammensetzung des Hydrozinpyrosulfits (N₂H₄)₂H₂S₂O₅ besitzt.

	Gefunden:				Berechnet
	1.	2.	3.	4.	für (N ₂ H ₄) ₂ H ₂ S ₂ O ₅ :
S	= 30.12	30.20	30.03	30.26 %	30.48 %
N	—	—	—	26.47 „	26.66 „

Es wurden folgende kryoskopische Daten erhalten, wobei *C* die Konzentration, d. h. das Quantum des Salzes pro 100 g Wasser bezeichnet, *t* die Temperaturerniedrigung, *i* den Quotient.

<i>C</i>	<i>t</i>	<i>i</i>
1.152	0.895	3.82
1.970	0.630	3.55
4.548	1.365	3.33

Das krystallinische Hydrazinsulfid wurde in Wasser gelöst und mit Hydrazinhydrat neutralisiert. Beim Stehenlassen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume schieden sich aus der Lösung seidenartige Nadeln aus, welche 21.82 % S enthielten, während nach der Formel $(N_2H_4)_2H_2SO_3$ 21.91 % S sich berechnet.

Beide Salze oxydieren sich sehr leicht und verwandeln sich in die entsprechenden Sulfate; folglich sind die Hydrazinsulfite den Ammoniumsulfiten vollkommen analog.

Hydrazinnitrate.

Untersucht von E. DENGIN.

Das neutrale Hydrazinnitrat ist von CURTIUS¹ aus Hydrazinkarbonat und Salpetersäure in der Form von einem krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Salz erhalten, doch nicht näher untersucht worden. Dieses Salz wurde aus Hydrazinhydrat durch Neutralisation mit Salpetersäure bereitet, wobei als Indikator Lackmus diente. Es ist sehr leicht in Wasser löslich, so daß es plötzlich in seiner ganzen Masse krystallisiert, doch wenn man die Lösung bis zur Syrupskonsistenz konzentriert, nachher in einen Exsiccator stellt und die Luft auspumpt, so gelingt es manchmal, vortreffliche lange prismatische Krystalle unter einer über denselben gebildeten Rinde zu erhalten. In kochendem, absolutem Alkohol ist es etwas löslich und schlägt sich beim Erkalten in Nadeln nieder. Die Reaktion des Salzes auf Lackmus ist eine schwach saure, so, daß wenn man genau neutralisiert, die Krystalle beim Trocknen bis zu einem konstanten Gewicht über Schwefelsäure schwach sauer werden, ihre Zusammensetzung entspricht aber der Formel $N_2H_4HNO_3$.

Die Analysen wurden durch Titration mit Chamäleon (7.831 g im Liter) in alkalischer Lösung durchgeführt, wobei der Überschuß an Chamäleon durch As_2O_3 zurücktitriert wurde.

Gewicht der Substanz: g	ccm des Chamäleon:	% des Hydrazinstickstoffes:
I. 0.0992	27.69	29.18
II. 0.0929	26.00	29.13
III. 0.1280	36.00	29.27
IV. 0.0817	23.00	29.30
Berechnet für $N_2H_4HNO_3$:		29.47

¹ Journ. pr. Chem. [2] 39, 27.

Man konnte erwarten, daß das Hydrazinnitrat eine sehr unbeständige Substanz sein werde, infolge der stark reduzierenden Eigenschaften des Hydrazins und der oxydierenden Eigenschaften der Salpetersäure. Jedoch ist das bei weitem nicht der Fall. Dies Salz schmilzt bei ungefähr 69° , bei 140° fängt es an, sich ohne Zersetzung etwas zu verflüchtigen, zersetzt sich sogar bei 300° anscheinend noch nicht und krystallisiert endlich wieder beim Erkalten.

I. 0.5890 g $N_2H_4HNO_3$ wurden 16 Stunden bei $150-155^{\circ}$ erwärmt; der Gewichtsverlust betrug 0.1220 g. Bei Abkühlung krystallisierte das geschmolzene Salz und besaß dieselbe Zusammensetzung: 0.1004 g forderten zur Oxydation 28.3 ccm $KMnO_4$ (7.865 g im Liter), was 29.46 % Hydrazinstoff entspricht. Berechnet: 29.47 % N.

II. 1.7130 g $N_2H_4HNO_3$ wurden 4 Stunden bei 145° erwärmt; der Gewichtsverlust betrug 0.0123 g. 0.1179 g Substanz forderten 33 ccm Chamäleon (7.881 g im Liter), d. h. sie enthielten 29.13 % Hydrazinstickstoff.

III. 1.5718 g $N_2H_4HNO_3$ wurden 1 Stunde bei 215° erwärmt; der Gewichtsverlust betrug 0.0856 g. 0.1315 g Substanz forderten zur Oxydation 36.6 ccm $KMnO_4$, was 28.97 % Hydrazinstickstoff entspricht.

Hydrazinnitrat verpufft beim Erwärmen in einem Probiergefäß über freiem Feuer. Bei Einwirkung von starker Schwefelsäure scheiden sich stürmisch Stickstoffoxyde aus. Bei -15° findet hierbei keine Reaktion statt, doch braucht man nur das Gemisch aus der Kältewirkung herauszunehmen, so fängt sie sofort an. Wenn man aber auf die Hälfte mit Wasser verdünnte Schwefelsäure anwendet, so zersetzt diese beim Erwärmen das Hydrazinnitrat, unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure, die man an dem Geruch und dem Niederschlag in einer Lösung von Silbernitrat erkennen kann.

Wenn man Hydrazinnitrat mit Fünffachchlorphosphor vermischt, so findet, besonders wenn man diese Substanzen zusammenreibt, eine Verpuffung statt, und es bildet sich $N_2H_4 \cdot 2HCl$.

Saures Hydrazinnitrat, $N_2H_4(HNO_3)_2$.

Gegründet auf einige theoretische Betrachtungen, kommt CURTIUS¹ zu dem Schluß, daß nur ein einziges Hydrazinnitrat existiere, dessen Zusammensetzung durch die Formel $N_2H_4HNO_3$ ausgedrückt werde. Man kann jedoch auch das saure Salz leicht erhalten, obgleich es weniger beständig ist als das neutrale.

¹ Journ. pr. Chem. [2] 50, 312.

Das Salz $N_2H_4(HNO_3)_2$ wurde dargestellt aus Baryumnitrat und Hydrazinsulfat oder durch Neutralisation von Salpetersäure zur Hälfte durch Hydrazinhydrat.

Die erhaltene Lösung kann man auf einem Wasserbad bis zu einem Betrage von 30 % Salz konzentrieren, da die Zersetzung schon anfängt, wenn die Konzentration 50 % erreicht. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisiert in zu Büscheln verbundenen Nadeln oder in Platten.

Die Analysen wurden durch Titration mit Chamäleon (7.831 g im Liter) in alkalischer Lösung durchgeführt.

Gewicht der Substanz: g	ccm $KMnO_4$:	% des Hydrazinstickstoffes:
I. 0.1841	30.74	17.46
II. 0.1529	25.60	17.50
III. 0.2020	33.80	17.42
IV. 0.1960	33.00	17.58
Berechnet für $N_2H_4(HNO_3)_2$: 17.72		

Wenn man saures Hydrazinnitrat mit absolutem Alkohol verarbeitet, so geht schon nach einer halben Stunde die Hälfte der Salpetersäure in Lösung über und es bleibt das neutrale Salz zurück.

Zur Oxydation von 0.0915 g Salz, welches nach der Einwirkung von Alkohol erhalten wurde, wurden 25.8 ccm Chamäleon verbraucht (7.831 g im Liter), d. h. es enthielt 29.35 % Hydrazinstickstoff.

Berechnet für $N_2H_4NHO_3$: 29.47 „ „

Saures Hydrazinnitrat fängt schon bei einer Temperatur von ungefähr 80° deutlich an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen; doch wenn man es schnell erwärmt, kann man es bei 103 — 104° schmelzen. Dieses Salz kann man in Glasgefäßen mit eingeschliffenen Stopfen unbegrenzt lange Zeit aufbewahren, doch zersetzt es sich nicht nur beim Erwärmen, sondern auch, obgleich langsam, in trockener Luft oder im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure.

Die Zersetzung des sauren Hydrazinnitrats wurde unter drei verschiedenen Bedingungen untersucht.

1) bei 80 — 85° , 2) auf einem Wasserbad, folglich bei ungefähr 100° , 3) bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure.

1. Bei Erwärmen bis zu 80 — 85° zersetzt sich das Salz in Stickstoffwasserstoff, Salpetersäure, Stickstoff und Wasser, wobei ein Rest zurückbleibt, welcher anscheinend aus neutralem Hydrazinnitrat und Ammoniumnitrat besteht.

0.4710 g Salz wurden auf einem Uhrglas 5 Stunden bei 80—85° erwärmt. Der Gewichtsverlust betrug 0.2775 g. Der Rückstand, welcher an Gewicht nicht mehr abnahm, erforderte zur Oxydation viel mehr Chamäleon als das saure Salz, jedoch weniger als das neutrale.

0.0862 g des Rückstandes forderten zur Oxydation 21.4 ccm Chamäleonlösung, was 25.84 % Hydrazinstickstoff entspricht.

2. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht die Zersetzung auf etwas andere Weise vor sich. Es werden dieselben Produkte ausgeschieden, doch wird der Rückstand durch Chamäleon nicht oxydiert und besteht aus NH_4NO_3 , was Anlaß giebt, eine Beimischung von Ammoniumnitrat auch in dem beim Erwärmen bis zu 80—85° erhaltenen Rückstande zu vermuten.

Nach dem Erwärmen im Kolben von 0.8992 g $\text{N}_2\text{H}_4(\text{HNO}_3)_2$ auf einem Wasserbad wog der getrocknete Rückstand nur 0.076 g, d. h. 8.4 % des genommenen Salzes. Die Bestimmung des Ammoniaks in demselben durch Titration gab 21.7 % NH_3 anstatt 21.30 %.

Von den flüchtigen Produkten der Zersetzung wurde die Menge der Stickstoffwasserstoffsäure bestimmt. Sie erwies sich als 8—8,6 %.

1.2850 g $\text{N}_2\text{H}_4(\text{HNO}_3)_2$ wurden auf dem Wasserbad erwärmt und die Gase aus dem Kolben in zwei Waschflaschen, welche eine Lösung von 1.3 g AgNO_3 enthielten, abgeführt. Nach der Zersetzung wurde Luft durchgelassen, um alle Stickstoffwasserstoffsäure zu verdrängen. Die Menge des zurückgebliebenen Silbernitrats wurde durch Titration mit Rhodanammonium bestimmt, und sie ergab sich zu 0.899 g, folglich waren 0.41 g AgNO_3 zur Bildung von N_3Ag verbraucht worden. Daraus wird die Stickstoffwasserstoffsäure zu 8 % berechnet. Ein anderes Experiment ergab 8.6 %. Der Niederschlag, welcher sich in der Lösung von Silbernitrat gebildet hatte, wurde gesammelt, mit Wasser, absolutem Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. 0.3852 g desselben wurden beim Erwärmen in einer geringen Menge von konz. Salpetersäure gelöst und nach Verdünnung mit Wasser durch Salzsäure niedergeschlagen; man erhielt 0.3664 g AgCl , d. h. 71.60 % Ag , für N_3Ag berechnet man 71.91 %.

Also zersetzt sich das saure Hydrazinnitrat beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter den genannten Bedingungen in Stickstoffwasserstoff, Stickstoff, Wasser, Salpetersäure und man erhält im Rückstand Ammoniumnitrat. Diese Reaktion kann man annähernd durch folgende Gleichung ausdrücken:



wobei X Stickstoff, Wasser, Salpetersäure und andere Produkte, deren Menge nicht bestimmt wurde, vorstellt. Die Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure kann man so erklären, daß anfänglich ein

Teil des Hydrazins die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduziert, welche, wie bekannt, mit Hydrazin Wasser und Stickstoffwasserstoff geben kann.

3. Es ist merkwürdig, daß das saure Hydrazinnitrat sich langsam unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff sogar im Exsiccator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Dabei verwittern die Krystalle zu einem lockeren Pulver. Wenn man in den Exsiccator ein Gefäß mit reinem Ätzkali stellt, so ist es leicht, in demselben Stickwasserstoff zu entdecken, indem man es in Wasser löst, mit Salpetersäure neutralisirt und Silbernitrat hinzufügt. Dann bildet sich ein reichlicher Niederschlag von Silbersalz der Stickstoffwasserstoffsäure.

Dieser Prozefs verläuft auf folgende Weise:

Gewicht von $N_2H_4(HNO_3)_2$	0.3930 g.
Nach 1 Tag	0.3915 g.
17 Tagen	0.3350 g. ¹
22 „	0.1880 g.
29 „	0.0670 g.
36 „	0.0585 g.
41 „	0.0569 g.
45 „	0.0555 g.
47 „	0.0555 g.

Also blieben nur 14 % der genommenen Menge zurück. Der Rückstand besteht anscheinend aus neutralem Hydrazinnitrat und Ammoniumnitrat.

0.0528 g dieses Rückstandes forderten zu ihrer Oxydation 9.9 ccm Chmälconlösung, d. h. sie enthielten 19.52 % Hydrazinstickstoff.

Die Untersuchung der Zersetzung der Hydrazinnitrate führt direkt zu einer einfachen Methode der Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure, welche für die Demonstration in Vorlesungen geeignet ist. Man braucht dazu garnicht erst saures Hydrazinnitrat zu bereiten und dasselbe durch Erwärmen zu zersetzen, da das Hydrazinsulfat bei Einwirkung von Salpetersäure Stickstoffwasserstoff giebt. Übrigens geht die Zersetzung stürmisch vor sich, wenn die Säure sehr konzentriert ist; ist sie aber sehr verdünnt, so wirkt sie sogar beim Kochen garnicht. Anscheinend ist es bequemer, Salpetersäure von einem spez. Gew. 1.3 zu gebrauchen. Bei kleinen Mengen ist es am besten, auf folgende Weise zu verfahren: In ein

¹ In den Exsiccator wurde Ätzkali gestellt.

Probierrohr, welches mit einem Gasleitungsrohr versehen ist, bringt man $1\frac{1}{2}$ g Hydrazinsulfat und 4 ccm Salpetersäure von 1.3 g spez. Gew. Das Gemisch wird vorsichtig über einer kleinen Flamme erwärmt. Sogleich fängt das Hydrazinsulfat an, sich unter beträchtlicher Entwicklung von Gasen zu zersetzen, welche letztere in einer Lösung von Silbernitrat einen reichlichen Niederschlag des Silber-salzes der Stickstoffwasserstoffsäure erzeugen. Wenn man zu erwärmen aufhört, oder noch besser mit Wasser abkühlt, hört die Gasentwicklung auf. Die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure beträgt 10—12 % des Gewichtes des angewandten Hydrazinsulfats.

Moskau, Universitätslaboratorium für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1899.

Über Fluorjodate.¹

Von

R. F. WEINLAND und O. LAUENSTEIN.

Das Fluor ist bekanntlich im stande, den Sauerstoff in gewissen Salzen ganz oder teilweise zu vertreten, eine Substitution, welche bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf die betreffenden Salze stattfindet. Diese Fähigkeit des Fluors zeigt sich besonders bei den Boraten und den Salzen der Säuren der vierten Gruppe der Elemente (mit Ausnahme der Karbonate). Außerdem findet sie sich bei den Salzen der Säuren der Metalle oder Halbmetalle der fünften Gruppe (Vanadinsäure, Niobsäure, Tantalsäure, Arsensäure, Antimonsäure), sowie bei den Säuren der Metalle der sechsten Gruppe (Chromsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Uransäure). Die Säuren der Elemente der siebenten Gruppe sind, soweit es sich um die metalloiden Glieder, die Halogene, handelt, in Beziehung auf die Vertretbarkeit von Sauerstoff, in den Salzen ihrer Säuren durch Fluor noch ununtersucht. Von diesen Säuren waren es namentlich diejenigen des Jods — das als das höchste Glied der Gruppe in vielen Beziehungen den Metallen gleicht —, in deren Salzen Sauerstoff durch Fluor ersetzt werden konnte. Die von uns hierüber ausgeführte Untersuchung ergab, daß durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf die Alkalijodate in diesen ein Atom Sauerstoff durch zwei Atome Fluor ersetzt wird, daß aber in den Perjodaten auf diese Weise kein Sauerstoff durch Fluor substituiert wird.

Die Fluorjodate zeigen sehr gutes Krystallisationsvermögen.

Ehe wir die einzelnen Salze beschreiben, seien die wenigen in der Litteratur sich findenden Angaben über die Einwirkung von Fluor-

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1897, Seite 866, als vorläufige Mitteilung veröffentlicht.

wasserstoffsäure auf Jodsäure und Jodate mitgeteilt. Nach G. GORE¹ greift wasserfreier Fluorwasserstoff bei -18° bis -29° Kaliumjodat nur in schwachem Grade ohne Abscheidung von Jod an; weiter scheint GORE die Reaktion nicht verfolgt zu haben. Über das Verhalten der Jodsäure gegen Fluorwasserstoffsäure hat A. DIRRE einige Mitteilungen gemacht, worüber wir weiter unten berichten werden. Schliesslich ist zu erwähnen, dass GORE² Jodpentafluorid durch Einwirkung von Jod auf Silberfluorid als farblose Flüssigkeit erhalten hat, welche von Wasser unter Bildung von Jodsäure und Fluorwasserstoff zersetzt wird; dies ist bis jetzt auch die einzige mit Sicherheit bekannte Verbindung des Fluors mit einem Halogen.

1. Kaliumdifluorjodat, $\text{JO}_2\text{F}_2\text{K}$.

Zur Darstellung des Kaliumdifluorjodats lässt man eine Lösung von Kaliumjodat oder eine solche von Jodsäure und Kaliumfluorid (je 1 Molekül) in etwa 40%iger Fluorwasserstoffsäure bei mässiger Wärme verdunsten, wobei sich das Salz ausscheidet. Ebenso verfährt man zur Gewinnung der übrigen Alkalisalze. (Die Lösung der Jodate in der Fluorwasserstoffsäure geht ohne alle äussere Veränderung vor sich.) Die Krystalle werden mit etwas verdünnter Fluorwasserstoffsäure abgewaschen und nach dem Pressen zwischen Filtrierpapier im Vakuum über Ätzkali getrocknet.

Das Kaliumdifluorjodat bildet farblose, tafelförmige Krystalle, welche meist einzeln auftreten, zuweilen aber auch fächerförmige Aggregate bilden. Herr Prof. Dr. P. GROTH hatte die Güte, die Krystalle messen zu lassen; er berichtet über die von Herrn Dr. HERMANN ZIRNGIEBL erhaltenen Resultate:

„Krystallsystem: Rhombisch hol.

$$a : b : c = 0.9925 : 1 : 1.4148.$$

Die Krystalle sind centimetergrosse Tafeln nach $c \{001\}$, die Domen treten sehr zurück und die Pyramide $p \{112\}$ bildet kleine Abstumpfungen der Ecken, so dass die Krystalle ihr rechteckiges Aussehen kaum verlieren. Nach der b -Axe sind sie etwas gestreckt.

Die Reflexe der Flächen waren befriedigend. Jodsaures Ammonium krystallisiert ebenfalls rhombisch³ mit dem Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0.9948 : 1 : 1.4335.$$

¹ *Journ. Chem. Soc.* (1869) **22**, 394.

² *Chem. News* (1871) **24**, 291.

³ A. S. EAKLE, *Zeitschr. Krystallogr.* (1896) **26**, 578.

Der Habitus der Krystalle weicht aber sehr von einander ab.
Die gefundenen und berechneten Werte sind:

Kanten:	Gemessen:	Zahl d. Kanten:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001)$	$90^{\circ} 1'$	(12)	90°
$b : c = (010) : (001)$	90°	(12)	90°
$a : b = (100) : (010)$	90°	(4)	90°
$r : c = (101) : (001)$	$*54^{\circ} 57'$	(20)	—
$p : c = (112) : (001)$	$*45^{\circ} 7'$	(15)	—
$q : c = (011) : (001)$	$54^{\circ} 51'$	(18)	$54^{\circ} 45'$
$a : p = (100) : (112)$	$59^{\circ} 56'$	(20)	$59^{\circ} 57'$
$s : c = (102) : (001)$	$35^{\circ} 31'$	(5)	$35^{\circ} 29'$

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen $b \{010\}$.

Spitze Bisectrix $\perp c \{001\}$.

Dispersion nicht sehr stark, $\rho > v$.

Doppelbrechung negativ.

Axenwinkel, wegen der Zersetzlichkeit der Krystalle nur ungefähr bestimmt, in Luft $2E = 48^{\circ}$, in einer Flüssigkeit von starker Lichtbrechung $2V = 34^{\circ}$.

Das Kaliumdifluorjodat ist in trockener Luft oder unter Paraffin beständig. An der Luft werden die glasglänzenden Krystalle trübe infolge der durch den Wassergehalt der Luft bewirkten Bildung von Jodat und Fluorwasserstoff. Beim Erhitzen im einerseits offenen Röhrchen schmilzt das Salz zu einer zuerst farblosen, sich aber rasch gelb färbenden Flüssigkeit; erhitzt man weiter, so verflüchtigen sich Jod und Sauerstoff und außerdem ein Gas, das feuchtes Lackmuspapier rötet, vermutlich Fluorwasserstoff, welcher seine Entstehung der Luftfeuchtigkeit verdankt; der Rückstand besteht aus Kaliumfluorid, dem wenig Kaliumjodid beigemischt ist. Das Kaliumdifluorjodat löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser unter Zersetzung zu einer stark fluorwasserstoffsäuren Flüssigkeit. Titriert man die hierbei freiwerdende Säure, so findet man eine der Annahme, daß sich das Salz vollständig in Kaliumjodat und Fluorwasserstoff zersetzt hat, entsprechende Menge davon. Konzentriert man die Lösung, so scheiden sich immer jodsäurereichere, fluorhaltige Salze und schließlich reine Jodsäure aus; diese Salze stellen vermutlich Gemenge von Jodsäure, bzw. sauren Jodaten mit Kaliumfluorid vor, ein einheitliches Salz konnte aus ihnen nicht isoliert werden. Die verdünnte wässrige Lösung giebt mit Calciumchlorid einen Niederschlag von Calciumfluorid. Beim Erwärmen des Salzes

mit Schwefelsäure verflüchtigt sich Fluorwasserstoff; auf -10° abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure ist ohne jede Einwirkung darauf, es tritt auch keine Lösung ein. Das Kaliumdifluorjodat läßt sich aus etwa 40%iger Fluorwasserstoffsäure unzersetzt umkrystallisieren, aus schwächerer Säure erhält man fluorfreie Jodate.

Analysen.

Zur Bestimmung des Jods wurden die Fluorjodate in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung nach Zusatz von überschüssigem Kaliumjodid mit Salzsäure angesäuert und 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossener Flasche stehen gelassen; dann wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. — Das Fluor wurde nach der Methode von ROSE¹ als Calciumfluorid bestimmt. Dazu wurden die Salze in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung zuerst mit Essigsäure schwach angesäuert und dann mit Natriumkarbonat in geringem Überschufs versetzt. Der aus dieser Lösung mit Calciumchlorid gefällte Niederschlag von Calciumfluorid und Calciumkarbonat wurde gewaschen, getrocknet und geglüht, und ihm dann mit verdünnter Essigsäure das Calciumkarbonat entzogen; der Rückstand wurde gewogen. Um die Reinheit des erhaltenen Calciumfluorids zu prüfen, wurde es durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt. — Zur Bestimmung der Alkalien wurden die Salze in einer Platinschale mit einer Lösung von Ammoniumsulfid so lange mäßig erwärmt, bis sich alles Jod verflüchtigt hatte. Nach Zusatz von wenig Schwefelsäure wurde zur Trockne verdampft und das Alkalisulfat geglüht und gewogen.

I. 0.3234 g Substanz lieferten 0.1218 g $K_2SO_4 = 16.9\%$ K.
 0.5004 g „ „ 0.1638 g $CaF_2 = 15.9\%$ Fl.
 0.1949 g „ verbrauchten 49.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung
 = 53.9% J.

II. 0.1635 g Substanz lieferten 0.2291 g $K_2SO_4 = 16.8\%$ K.
 1.0490 g „ „ 0.3298 g $CaF_2 = 15.4\%$ Fl.
 0.1061 g „ verbrauchten 27.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung
 = 54.0% J.

Berechnet	Gefunden:			
für JO_2Fl_2K :	I.	II.	III.	IV.
J = 53.76 %	53.9	54.0	53.8	53.6 %
O = 13.56 „	13.3 a. d. Diff.	13.8 a. d. Diff.	13.9 a. d. Diff.	14.1 „ a. d. Diff.
Fl = 16.09 „	15.9	15.4	15.6	15.5 „
K = 16.59 „	16.9	16.8	16.7	16.8 „
100.00 %	100.0	100.0	100.0	100.0 %

Die sauren Jodate, Kalium-di- und -trijodat, werden durch Fluorwasserstoffsäure nicht als solche fluoriert, sondern in

¹ FRESSENIUS, „Quantitative Analyse“ (6. Aufl.) 1, 429.

normales Jodat und Jodsäure gespalten; das erstere wird dann in Difluorjodat verwandelt und scheidet sich bei genügender Konzentration aus, während die Jodsäure in Lösung bleibt.

Analysen.

- III. 0.4132 g eines aus Kaliumdijodat dargestellten Salzes lieferten 0.1539 g $K_2SO_4 = 16.7\%$ K.
 0.7126 g desselben Salzes lieferten 0.2283 g $CaFl_2 = 15.6\%$ Fl.
 0.2112 g „ „ verbrauchten 53.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 53.8 % J.
 IV. 0.3744 g eines aus Kaliumtrijodat dargestellten Salzes lieferten 0.1402 g $K_2SO_4 = 16.8\%$ K.
 0.6854 g desselben Salzes lieferten 0.2182 g $CaFl_2 = 15.5\%$ Fl.
 0.1043 g „ „ verbrauchten 26.4 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 53.6 % J.

Die Zusammenstellung der Analysen III und IV findet sich in der vorhergehenden Tabelle.

Da einige Jodate mit Alkalihalogeniden Doppelsalze bilden, wurde untersucht, ob Kaliumdifluorjodat hierzu befähigt sei; es wurde jedoch aus Lösungen von 1 Mol. des Difluorjodats und 1 bzw. 2 Mol. Kaliumfluorid in Fluorwasserstoffsäure immer nur das Kaliumdifluorjodat zurückerhalten.

2. Ammoniumdifluorjodat, $JO_2Fl_2NH_4$.

Das Ammoniumdifluorjodat besitzt dieselbe Form wie das Kaliumsalz und ist nach der freundlichen Mitteilung von Herrn Dr. ZIRN-GIEBL damit isomorph:

„Krystallesystem: rhombisch hol.

$$a : b : c = 0.9871 : 1 : 1.4107.$$

Kanten:	Gemessen:	Berechnet:
$c : r = (001) : (101)$	$55^\circ 1'$	—
$c : q = (001) : (011)$	$54^\circ 40'$	—
$c : p = (001) : (112)$	$45^\circ 14'$	$45^\circ 7'$

Axenebene = $a(100)$.

Spitze Bisectrix $\perp c(001)$.

Axenwinkel $cc\ 35^\circ$ in Luft.

Dispersion gering $v > \rho$.

Doppelbrechung negativ.“

Auch im übrigen verhält es sich wie das Kaliumsalz, nur beim Erhitzen erleidet es eine andere Zersetzung.

Analysen.

- I. 0.2608 g Substanz lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine 12.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak = 8.4 % NH_4 .
 0.5422 g Substanz lieferten 0.1921 g CaF_2 = 17.2 % Fl.
 0.1580 g „ verbrauchten 44.3 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 59.3 % J.
- II. 0.3416 g Substanz lieferten eine 15.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak = 8.3 % NH_4 .
 0.6321 g Substanz lieferten 0.2249 g CaF_2 = 17.3 % Fl.
 0.3014 g „ verbrauchten 84.0 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 58.9 % J.

Berechnet für $\text{JO}_2\text{F}_2\text{NH}_4$:	Gefunden:	
	I.	II.
J = 59.03 %	59.3	58.9 %
O = 14.89 „	15.1 a. d. Diff.	15.5 „ a. d. Diff.
Fl = 17.67 „	17.2	17.3 „
NH_4 = 8.41 „	8.4	8.3 „
100.00 %	100.0	100.0 %

3. Rubidiumdifluorjodat, $\text{JO}_2\text{F}_2\text{Rb}$.

Das Rubidiumdifluorjodat ist gleichfalls, wie Herr Dr. ZIRN-GIEBL berichtet, isomorph mit dem Kaliumsalz.

„Krystallsystem: rhombisch hol.

$$a:b:c = 0.9855:1:1.4423.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $s\{102\}$, $p\{112\}$, $q\{011\}$.

Die Krystalle sind die gleichen wie die des Kaliumsalzes.

Kanten:	Gemessen:	Berechnet:
$r:c = (101):(001)$	* 55° 16'	—
$p:c = (112):(001)$	* 45° 10'	—
$q:c = (011):(001)$	54° 44'	54° 52'

Axenebene = $b(010)$.

Spitze Bisectrix $\perp c(001)$.

Axenwinkel cc 60° in Luft.

Dispersion gering $v < \rho$.

Doppelbrechung negativ.“

Analyse.

- 0.4351 g Substanz lieferten 0.2071 g Rb_2SO_4 = 30.5 % Rb.
 0.4572 g „ „ 0.1216 g CaF_2 = 12.9 % Fl.
 0.2493 g „ verbrauchten 53.0 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 44.9 % J.

Berechnet für $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Rb}$:

J = 44.94 %
O = 11.84 „
Fl = 13.45 „
Rb = 30.27 „

100.00 %

Gefunden:

44.9 %
11.7 „ a. d. Diff.
12.9 „
30.5 „

100.0 %

4. Cäsiumdifluorjodat, $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Cs}$.

Läßt man eine Lösung von Cäsiumjodat in Fluorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so scheiden sich zunächst jodsäurereichere Krystalle (s. unten) und dann erst diejenigen des Cäsiumdifluorjodats aus. Dieses besitzt, wie Herr Dr. ZIRNGIEBL uns freundlichst mitteilt, eine vom Kalium-, Ammonium- und Rubidiumsals abweichende Form:

„Krystallsystem: Rhomb. hol.

$a : b : c = 1.1765 : 1 : 0.5603$.

Beobachtete Formen: a (100), b (010), m (110), n (210), s (101), r (011), ρ (031), p (111), o (131).

Die Krystalle sind stängelig nach der c -Axe und tafelig nach a (100). Sie haben keine Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Kaliumsalz, weshalb Dimorphie vorliegen dürfte.

Beobachtet:

Berechnet:

$s : s = (101) : (\bar{1}01) = 50^\circ 57'$

—

$s : p = (101) : (111) = 28^\circ 50'$

—

$a : p = (100) : (111) = 67^\circ 24'$

$67^\circ 26'$

$a : m = (100) : (110) = 49^\circ 32'$

$49^\circ 38'$

Axenebene = c (001).

Stumpfe Bisectrix $\perp a$ (100).“

Analysen:

I. 0.2591 g Substanz verbrauchten 47.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 38.8 % J.

0.3958 g Substanz lieferten 0.0904 g $\text{CaFl}_2 = 11.1$ % Fl.

0.3872 g „ „ 0.2133 g $\text{Ca}_2\text{SO}_4 = 40.5$ % Cs.

II. 0.4335 g Substanz verbrauchten 78.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 38.4$ % J.

0.4385 g „ „ zur Sättigung der freien Säure der wässrigen Lösung 26.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; da dem Salz neutrales Cäsiumjodat zu Grunde liegt, kommt der ganze Säuregehalt auf Rechnung des Fluorwasserstoffes, jene 26.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KOH entsprechen 11.5 % Fl.

0.1815 g Substanz lieferten 0.0995 g $\text{Ca}_2\text{SO}_4 = 40.3$ % Cs.

Berechnet für $\text{JO}_2\text{F}_2\text{Cs}$:	Gefunden:	
	I.	II.
J = 38.48 %	38.8	38.4 %
O = 9.70 „	9.6 a. d. Diff.	9.8 „ a. d. Diff.
Fl = 11.52 „	11.1	11.5 „
Cs = 40.30 „	40.5	40.3 „
100.00 %	100.0	100.0 %

In Verfolgung der oben erwähnten Beobachtung, daß sich aus einer Lösung von Cäsiumjodat in Fluorwasserstoffsäure zunächst jodsäurereichere Krystalle,¹ als dem Difluorjodat entspricht, ausscheiden, wurde gefunden, daß aus einer Lösung von Cäsiumdijodat in Fluorwasserstoffsäure ein fluoriertes Cäsiumdijodat erhalten wird, in welchem 2 Atome Sauerstoff durch 4 Atome Fluor vertreten sind. Dieses Salz ist im Gegensatz zu den fluorierten einfachen Jodaten krystallwasserhaltig; aber die Krystalle verschiedener Darstellung zeigten wechselnden Wassergehalt, und wir sind noch damit beschäftigt, die Bedingungen für die Bildung eines Salzes mit konstantem Wassergehalt festzustellen. Wir werden seiner Zeit über das Verhalten der sauren Cäsiumjodate, sowie auch der sauren Rubidiumjodate gegen Fluorwasserstoffsäure im Zusammenhang berichten.

5. Natriumdifluorjodat, $\text{JO}_2\text{F}_2\text{Na}$.

Läßt man bei der Darstellung dieses Salzes eine Lösung von Natriumjodat in Fluorwasserstoffsäure verdunsten, so scheidet sich zuerst Natriumfluorid und dann das Difluorjodat in dünnen, sechsseitigen, zerbrechlichen, stets miteinander verwachsenen Täfelchen aus. Die Kryställchen gestatteten keine krystallographische Untersuchung. Im übrigen entspricht das Natriumdifluorjodat vollkommen dem Kaliumsalze.

Analysen.

- I. 0.7449 g Substanz lieferten 0.2538 g Na_2SO_4 = 11.1 % Na.
 0.7486 g „ „ 0.2529 g CaF_2 = 16.5 % Fl.
 0.2417 g „ verbrauchten 65.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung
 = 57.5 % J.
- II. 0.2216 g Substanz lieferten 0.0740 g Na_2SO_4 = 10.8 % Na.
 0.4077 g „ „ 0.1389 g CaF_2 = 16.6 % Fl.
 0.3993 g „ verbrauchten 109.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung
 = 57.8 % J.

¹ Diese Krystalle zeigten keine einheitliche Zusammensetzung.

Berechnet für $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Na}$:	Gefunden:	
	I.	II.
J = 57.69 %	57.5	57.8 %
O = 14.55 „	14.9 a. d. Diff.	14.8 „ a. d. Diff.
Fl = 17.27 „	16.5	16.6 „
Na = 10.49 „	11.1	10.8 „
100.00 %	100.0	100.0 %

Fluorierte Jodate von den Metallen, welche schwerlösliche Fluoride bilden, ließen sich auf diese Art nicht darstellen; es scheiden sich bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf äeren Jodate die betreffenden Fluoride aus, während Jodsäure in Lösung geht (nachgewiesen beim Calcium-, Baryum- und Nickeljodat). Ebenso wenig läßt sich das schwerlösliche Silberjodat durch Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure fluorieren, es zeigte sich nach mehrtägiger Einwirkung in der Wärme nicht verändert. Auch beim Versetzen einer Lösung von Jodsäure in Fluorwasserstoffsäure mit einer solchen von Silberfluorid in Fluorwasserstoffsäure wird fluorfreies Silberjodid gefällt.

Über die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Jodsäure schreibt A. DITTE:¹ „Jodsäure wird von Fluorwasserstoffsäure schon in der Kälte unter Abscheidung von Jod zersetzt; erwärmt man zum Sieden, so verflüchtigt sich das Jod und bei genügendem Überschufs von Fluorwasserstoffsäure verschwindet alle Jodsäure; ist dies nicht der Fall, so scheidet sich ein Teil der Jodsäure unverändert wieder aus.“ Nach unseren Beobachtungen löst sich die Jodsäure in Fluorwasserstoffsäure (von 20—60 %) leicht auf, und es findet auch beim Erwärmen keine Zersetzung statt. Verdunstet man die Lösung bis zur Syrupdicke, so scheidet sich die Jodsäure allmählich warzenförmig und frei von Fluor wieder aus. Die Jodausscheidung, welche DITTE beobachtete, wird wohl einer reduzierenden Verunreinigung der Fluorwasserstoffsäure zuzuschreiben sein.

Was die Vertretbarkeit von Sauerstoff durch Fluor in den Perjodaten betrifft, so hatten unsere Versuche, wie bereits erwähnt, ein negatives Ergebnis.

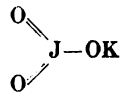
¹ *Ann. Chim. Phys.* (1870) [4] 21, 37. DITTE fügt noch hinzu, daß er später noch weiter hierüber berichten werde, wir konnten aber in seiner II. Abhandlung über Jodate (*Ann. Chim. Phys.* (1890) [6] 21, 145) nichts diesbezügliches finden.

Auch mit dem Kaliumsalz der Bromsäure und Chlorsäure haben wir Versuche angestellt, gelangten jedoch auch hier nicht zu fluorierten Salzen. Kaliumbromat zerfällt beim Erwärmen seiner Lösung in Fluorwasserstoffsäure teilweise in Brom und Sauerstoff; Kaliumchlorat krystallisiert unverändert wieder aus.

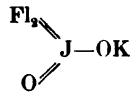
Was die Konstitution der beschriebenen Fluorjodate betrifft, so kann man sie, entsprechend der bei den Fluormolybdänaten, $\text{MoO}_3\text{Fl}_4\text{K}_2$, Fluorarsenaten, AsOFl_4K , etc. üblichen Auffassung, daß diese Doppelsalze der Oxyfluoride MoO_3Fl_2 , AsOFl_3 mit Kaliumfluorid vorstellen, als Doppelsalze des Jodoxyfluorids Jo_3Fl mit Alkalifluorid ansehen, z. B.:



Indessen scheint es uns im vorliegenden Fall ebenso berechtigt und zudem einfacher, anzunehmen, daß in den Difluorjodaten 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Fluor ersetzt ist und daß ihnen demgemäß die Formel



Kaliumjodat



Kaliumdifluorjodat

zukommt. Auch die zwischen dem Kalium-, Ammonium- und Rubidiumdifluorjodat einerseits und dem Ammoniumjodat andererseits bestehende Isomorphie (s. S. 31) kann man in diesem Sinne deuten.

München, Laboratorium für angew. Chemie (Vorstand Hofrat Prof. Dr. HILGER) der kgl. Universität, 15. Januar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1899.

Über Fluormanganite.

Von

R. F. WEINLAND und O. LAUENSTEIN.

NICKLES¹ erhielt durch Schütteln von ätherischem Mangantetrachlorid mit Fluorwasserstoffsäure eine braune Flüssigkeit, welche er als eine Lösung von Mangantetrafluorid in Fluorwasserstoffsäure ansah; fügte er zu dieser braunen Flüssigkeit Kaliumfluorid, so fiel ein rosenrotes krystallinisches Pulver nieder, das er als Kaliumfluormanganit, MnFl_6K_2 , ansprach.

Später wies indessen CHRISTENSEN² nach, daß dieses vermeintliche Kaliumfluormanganit ein Doppelsalz vom Mangantrifluorid mit Kaliumfluorid von der Formel $\text{MnFl}_3 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorstelle, und daß man durch Auflösen von auf verschiedene Weise dargestelltem Mangansuperoxyd — nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Manganoxydoxydul oder durch Zersetzung von Kaliumpermanganat mit Salpetersäure — in Fluorwasserstoffsäure und Fällen der Lösung mit Kaliumfluorid stets das rosenrote Mangantrifluorid-Kaliumfluorid und keine Verbindung des vierwertigen Mangans erhält.

Im Folgenden sei die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Kaliummanganat und auf Kaliummanganit, welches durch Zersetzung von Manganat mit Wasser dargestellt wurde, beschrieben.

Kaliummanganat³ löst sich in etwa 40% iger Fluorwasserstoffsäure unter starker Erwärmung mit tief violettroter Farbe

¹ *Compt. rend.* (1867) 65, 107; *Gmelin-Kraut* (6. Aufl.) [2] 2, 500.

² *Journ. pr. Chem.* (1887) [2] 35, 67.

³ Dieses wurde nach ASCHOFF („Die Übermangansäure u. a. w.“, Berlin 1861, S. 15; *Gmelin-Kraut* [6. Aufl.] [2] 2, 506) durch Kochen einer gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat mit Kalilauge von 1.38 spez. Gew. dargestellt; das ausgeschiedene Salz wurde auf Thon getrocknet.

auf. Konzentriert man diese Flüssigkeit (oder hat man sogleich eine genügende Menge Manganat gelöst), so scheidet sich beim Erkalten ein mit Prismen von Kaliumpermanganat vermisches, gelbes, mikrokristallinisches Pulver aus. Die Fluorwasserstoffsäure hatte also das Manganat, wie zu erwarten, in Permanganat und Mangansuperoxyd gespalten. Das Kaliumpermanganat erwies sich als frei von Fluor; wie oben in der Abhandlung über die Fluorjodate (S. 38) mitgeteilt wurde, scheiden sich auch die Perjodate aus ihrer Lösung in Fluorwasserstoffsäure unverändert wieder aus. Ein dem Manganheptoxyd entsprechendes Oxyfluorid hat übrigens WÖHLER¹ durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumpermanganat und Calciumfluorid mit Schwefelsäure als gelben Dampf erhalten, der von Wasser in Übermangansäure und Fluorwasserstoffsäure zersetzt wurde. Der gelbe Körper konnte ein Derivat des Mangansuperoxyds sein, und wir versuchten daher, ihn in reinem Zustande zu gewinnen. Da er in Fluorwasserstoffsäure schwerer löslich ist, als das Kaliumpermanganat, lassen sich beide durch Behandlung damit trennen; der gelbe Körper bleibt schliesslich allein zurück. Er lässt sich aus heisser Fluorwasserstoffsäure umkristallisieren und bildet dann goldgelbe, durchsichtige Kryställchen von bis 1 mm Durchmesser; unter dem Mikroskope erschienen sie als Würfel mit abgestumpften Ecken und als durchaus einheitlich. Der qualitativen Untersuchung zufolge bestand das Salz aus Mangan, Fluor und Kalium; mit Salzsäure entwickelte es Chlor. Bei der quantitativen Analyse konnten aber keine übereinstimmenden Werte erhalten werden und ausserdem zeigte sich stets ein Fehlbetrag. Es stellte sich heraus, dass dies einem Gehalte des Körpers an Silicium zuzuschreiben war; letzteres war vermutlich durch das Manganat in das Fluorid gelangt und wahrscheinlich als Kieselfluorkalium in wechselnder Menge (vielleicht in isomorpher Mischung) damit zusammenkristallisiert. (Zum Nachweis der Kieselsäure wurde das Salz mit verdünnter Natriumkarbonatlösung in sehr geringem Überschuss in der Wärme zersetzt, das Gemenge von ausgeschiedenem Mangansuperoxydhydrat und Kieselsäure abfiltriert, ausgewaschen und mit Salzsäure erhitzt; dabei scheidet sich die Kieselsäure ab.) Da wir vermuteten, dass das Kaliummanganat die Quelle für die Kieselsäure bilde, versuchten wir, das gelbe Salz direkt durch Auflösen von Kaliummanganit in Fluorwasserstoffsäure darzustellen.

¹ Pogg. Ann. 9, 619; Gmelin-Kraut (6. Aufl.) [2] 2, 500.

Dieses wurde durch Zersetzung des Manganats mit viel kaltem Wasser unter Einleiten von Kohlensäure bereitet und gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es ist in kalter Fluorwasserstoffsäure wenig löslich, aber durch längeres Erwärmen läßt sich doch, besonders wenn die Fluorwasserstoffsäure reichlich mit Kaliumfluorid versetzt wurde, eine größere Menge davon in Lösung bringen. Aus der bei mäßiger Wärme konzentrierten Flüssigkeit krystallisierte wiederum das gelbe Salz aus, und zwar frei von Silicium; allerdings ist die Ausbeute sehr klein. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Fluorwasserstoffsäure wurde es in schönen Kryställchen und ganz rein erhalten. Die Analyse zeigte, daß in dem Salze das von NICKLES irrtümlicherweise in seinem roten Salze vermutete Kaliumfluormanganit, MnFl_6K_2 , vorliegt.

Analysen.

Zur Bestimmung des Mangans und Kaliums wurde das gepulverte Salz in einer Platinschale mit verdünnter schwefliger Säure bis zur völligen Reduktion des Mangans zu Oxydulsalz digeriert, die schweflige Säure durch Erwärmen vertrieben, das Mangan mit Ammoniumsulfid gefällt, das Mangansulfür wieder in verdünnter Salzsäure gelöst, und aus der Lösung das Mangan mit Natriumkarbonat gefällt. Das Mangankarbonat wurde gewaschen, geglüht und das Manganoxydoxydul gewogen. Im Filtrat wurde das Kalium als Sulfat bestimmt. — Das Fluor wurde nach der Rose'schen Methode bestimmt. Dazu wurde das Salz durch längeres Erwärmen mit Natriumkarbonatlösung zersetzt, die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrierte Flüssigkeit mit Essigsäure gerade sauer gemacht, dann mit Natriumkarbonat in geringem Überschuß versetzt und Calciumchlorid hinzugefügt. Mit dem Gemenge von Calciumfluorid und Calciumkarbonat wurde weiter, wie oben bei den Fluorjodaten (S. 68) beschrieben, verfahren.

Zur Bestimmung der Oxydationsstufe des Mangans wurde das fein gepulverte Salz mit Chlorwasserstoffsäure und Kaliumjodid in verschlossener Flasche bei gelinder Wärme etwa 1 Stunde stehen gelassen, und dann das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{100}$ -norm. Natriumthiosulfat titriert.

- I. 0.1526 g Substanz lieferten 0.0470 g $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 22.2\%$ Mn.
 Dieselbe Substanz lieferte 0.1088 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 32.0\%$ K.
 0.3269 g Substanz lieferten 0.3049 g $\text{CaFl}_2 = 45.4\%$ Fl.
 II. 0.3295 g Substanz lieferten 0.1004 g $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 22.9\%$ Mn.
 Dieselbe Substanz lieferte 0.2332 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 31.8\%$ K.
 0.1642 g Substanz lieferten 0.1536 g $\text{CaFl}_2 = 45.5\%$ Fl.

Berechnet		Gefunden:	
für MnFl_6K_2 :		I.	II.
Mn	= 22.28 %	22.2	22.9 %
Fl	= 46.07 „	45.4	45.5 „
K	= 31.65 „	32.0	31.8 „
100.00 %		99.6	100.2 %

0.1839 g Salz I verbrauchten zur Bindung des bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumjodid ausgeschiedenen Jods 48.5 ccm $\frac{1}{100}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; dies entspricht 15.0% wirksamem Fluor; für $\text{MnF}_2 \cdot \text{K}_2$ berechnen sich 15.36 % wirksames Fluors. Dieses verhält sich demnach zum Mangan wie 1.96 : 1, das Salz leitet sich also vom Mangantetrafluorid ab.

0.3165 g vom Salz II verbrauchten unter denselben Umständen 75.4 ccm $\frac{1}{100}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 15.1$ % wirksamem Fluor (berechnet 15.36 %). Es verhält sich somit das wirksame Fluor zum Mangan wie 1.91 : 1.

Das Kaliumfluormanganit bildet sehr kleine, goldgelbe, durchsichtige, sechsseitige Täfelchen. Herr Prof. Dr. P. GROTH hatte die Güte, die Krystalle von Herrn H. ZIRNGIEBL messen zu lassen; dieser berichtet darüber wie folgt:

„Krystallsystem: hexagonal hol.

$$a : c = 1 : 1.6414.$$

Die honiggelben Krystalle bestehen aus Pyramide und Basis und sind tafelig nach letzterer. Obwohl sie sehr klein waren, gaben sie doch recht gute Reflexe. Sie zeigen im Konoskop ein einaxiges Bild auf c (0001).

Beobachtete Formen: c (0001), p (10 $\bar{1}$ 1).

	Gemessen:	Berechnet:
$pc = (10\bar{1}1) : (0001) =$	$62^\circ 11'$	—
$pp = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	$52^\circ 27'$	$52^\circ 29'$

Spaltbarkeit unvollkommen nach c (0001).

Doppelbrechung schwach, negativ.

Ätzfiguren auf c (0001) zeigen ein Hexagon zweiter Stellung.“

Erhitzt man das Salz auf dem Platinblech oder im Reagensröhrchen, so wird es rotbraun, nimmt aber, wenn man nicht zu stark erhitzt hatte, beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. Erhitzt man stärker, so verflüchtigt sich, unter dem Einfluss der Feuchtigkeit der Luft, Fluorwasserstoff und der Rückstand wird violett. Bei sehr starkem Erhitzen im Platinfingertiegel wird es unter fortwährender Abgabe von Fluorwasserstoff grauschwarz, und der Rückstand besteht aus einem Gemenge von Manganoxoxydul und Kaliumfluorid. Dabei konnten Spuren eines aus Kaliumjodid Jod freimachenden Gases nachgewiesen werden.

Wasser zersetzt das Salz unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch in der Siedehitze. Ebenso wirken die Alkalien und die Alkalikar-

bonate, in Lösung geht in diesem Fall Alkalifluorid. Salzsäure löst in der Kälte mit tief dunkelbrauner Farbe; schon bei schwachem Erwärmen der Lösung entwickelt sich Chlor. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte unter Entwicklung von Fluorwasserstoff mit dunkelbrauner Farbe; erwärmt man, so verflüchtigen sich außer Fluorwasserstoff noch Sauerstoff und Ozon (Jodkaliumstärkepapier wird gebläut), und man erhält eine violette Lösung. (Das Mangantrifluorid-Kaliumfluorid löst sich nach CHRISTENSEN schon in kalter Schwefelsäure mit amethystvioletter Farbe.) Beim Behandeln des Salzes mit Salpetersäure scheidet sich Mangansuperoxyd ab, und gleichzeitig verflüchtigt sich Fluorwasserstoff; in Lösung geht dabei kein Mangan im Gegensatz zu dem Mangantrifluorid-Kaliumfluorid. Phosphorsäure löst das Salz mit braunroter Farbe (das Mangantrifluorid-Kaliumfluorid wird davon nach CHRISTENSEN mit rotvioletter Farbe gelöst). In Eisessig ist das Salz unlöslich; verdünnte Essigsäure bewirkt Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Oxalsäure in wässriger Lösung wird sogleich zur Kohlensäure oxydiert, Indigolösung entfärbt. Wasserstoffsuperoxyd wird milchig getrübt und rasch tritt Entwicklung von Sauerstoff auf, auch ohne Zusatz von Salzsäure; der Rückstand nimmt eine rötliche Farbe an.

Das Kaliumfluormanganit läßt sich, wie schon erwähnt, aus Fluorwasserstoffsäure (von etwa 40 %) umkrystallisieren. Die verdünnte Lösung ist gelb, die konzentrierte dunkelbraun; ist sie weinrot, so ist ein Teil des Mangans reduziert, wohl infolge einer Verunreinigung der Fluorwasserstoffsäure mit organischer Substanz.

Löst man das durch Zersetzen von Kaliummanganat mit kaltem Wasser dargestellte Mangansuperoxydhydrat in Fluorwasserstoffsäure, welche mit Rubidiumfluorid versetzt ist, so erhält man das Rubidiumfluormanganit, MnFl_6Rb_2 . Es bildet wie das Kaliumsalz sehr kleine, gelbe, sechsseitige Täfelchen. Über seine Krystallform teilt uns Herr Dr. H. ZIRNGIEBL das folgende freundlichst mit:

„Krystallsystem: hexagonal hol.

$$a : c = 1 : 1.6185.$$

Beobachtete Formen: $c(0001)$, $p(10\bar{1}1)$.

Die Krystalle gleichen denen des Kaliumsalzes vollständig.

	Beobachtet:	Berechnet:
$pc = (10\bar{1}1) : (0001) =$	$61^\circ 51'$	—
$pp = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	$52^\circ 21'$	$52^\circ 19'$

Doppelbrechung schwach, negativ.“

Auch in seinem chemischen Verhalten ist es ein Analogon des Kaliumfluormanganits.

Analyse.

I. 0.1056 g Substanz verbrauchten zur Bindung des bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumjodid ausgeschiedenen Jods 6.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfat = 11.13 % wirksamem Fluor.

II. 0.0574 g Substanz verbrauchten unter denselben Umständen 10.15 ccm $\frac{1}{30}$ -norm. Natriumthiosulfat = 11.18 % wirksamem Fluor.

Berechnet	Gefunden:	
für MnF_2Rb_2 :	I.	II.
Wirksames Fluor = 11.17 %	11.13	11.18

Auch ein Ammoniumsalz scheint zu existieren, doch erhielten wir es nicht frei von Kalium (in isomorpher Vertretung des Ammoniums). Dagegen liefs sich ein Natriumsalz auf diese Weise nicht darstellen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dafs aus den Mutterlaugen der Fluormanganite ein braunviolettes, kurzprismatisches Salz auskrystallisiert, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Die beschriebenen Fluormanganite sind die ersten bis jetzt dargestellten krystallinischen Halogenverbindungen vom vierwertigen Mangan; man kennt zwar durch die Untersuchungen von CHRISTENSEN¹ und FRANKE² das Mangantetrachlorid, aber es ist nur in ätherisch-salzsaurer Lösung bei tiefer Temperatur erhalten worden.

Das Kalium(rubidium)fluormanganit gehört zu den bei vielen vierwertigen Elementen auftretenden Verbindungen vom Typus des Kieselfluorkaliums, des Kaliumtellurbromids und des Kaliumplatinchlorids.

¹ *Journ. pr. Chem.* (1887) [2] 35, 67.

² *Journ. pr. Chem.* (1887) [2] 36, 38.

München, Laboratorium für angew. Chemie (Vorstand Hofrat Professor Dr. HILGER) der kgl. Universität, 15. Januar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1899.

Über die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Wismutsäure bezw. Kaliumbismutat.

Von

R. F. WEINLAND und O. LAUENSTEIN.

Über das Verhalten der Wismutsäure, bezw. der Bismutate gegen Fluorwasserstoffsäure scheinen bis jetzt keine Untersuchungen ausgeführt worden zu sein. Die Wismutsäure konnte, ähnlich der Arsensäure,¹ der Antimonsäure¹ und der Bleisäure² (PbO_4H_4), zur Bildung fluorierter Derivate geneigt sein. Bei den hierüber angestellten Versuchen fanden wir, daß ein höheres Wismutfluorid in fluorwasserstoffsaurer Lösung existiert, aber wir konnten weder es selbst, noch ein Derivat davon in reinem (krystallisiertem) Zustande isolieren.

Die Darstellung reiner, von Wismuttrioxyd freier, Wismutsäure ist bekanntlich trotz der vielen hierüber ausgeführten Untersuchungen³ noch immer ziemlich schwierig. Wir bereiteten die Säure nach der von den meisten Autoren angewendeten Methode, nämlich durch Einwirkenlassen von Chlor auf in konzentrierter Kalilauge verteiltes Wismuttrioxyd. Dabei wurden die von P. MUIR⁴ angegebenen Maßregeln eingehalten, weil auf diese Weise auch A. HILGER und VAN SCHERPENBERG⁵ reine Wismutsäure darzustellen vermochten. Es gelang uns indessen nicht, auf diesem Wege ein von Trioxyd freies Präparat zu erhalten.

Es wurde nun die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure, einmal auf die mit Salpetersäure vom Alkali befreite Wismutsäure,

¹ MARIGNAC, *Am. Chem. Pharm.* 145, 239.

² B. BRAUNER, *Z. anorg. Chem.* (1894) 7, 1.

³ Siehe *Gmelin-Kraut* (6. Aufl.) [2] 2, 1000.

⁴ *Journ. Chem. Soc.* (1881) 39, 22. *Gmelin-Kraut* 1. c.

⁵ *Mitteil. aus dem Erlanger Pharmaz. Institut* (1889) 2, 4.

sodann auf das alkalihaltige, durch Waschen mit warmem Wasser von den Chloriden und Chloraten gereinigte Produkt, welches hauptsächlich Kaliummetabismutat darstellt, untersucht.

Übergießt man Wismutsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa 40% iger Fluorwasserstoffsäure, so tritt eine lebhafte Reaktion ein. Es entwickeln sich unter Erwärmung Sauerstoff und Ozon (Jodkaliumstärkepapier wird stark gebläut); das rotbraune Pulver wird ziemlich rasch hellgelb und infolge Überganges in Wismuttrifluorid schliesslich weifs.

Fügt man jedoch auf -10° abgekühlte Fluorwasserstoffsäure zu der Wismutsäure und erhält man das Gemisch während der Dauer der Einwirkung auf dieser Temperatur, so findet nur eine ganz geringe Gasentwicklung statt, und die Wismutsäure behält längere Zeit ihre rotbraune Farbe bei. Allmählich wird sie indessen lockerer und löst sich dann teilweise; etwa nach 2 Stunden ist der Rückstand gelb. Gießt man die Lösung davon ab und trocknet ihn im Vakuum über Ätzkali, so wird er weifs und enthält dann kein Wismut mehr in fünfwertiger Form. Die farblose Lösung besafs stark oxydierende Eigenschaften: Sie machte aus Kaliumjodid Jod, aus Salzsäure Chlor frei, verwandelte Alkohol sogleich in Aldehyd und zerstörte organische Substanz (Filtrierpapier) sehr rasch; durch Spuren einer Manganverbindung färbte sie sich violettrot. Eiskaltes Wasser fällte aus ihr rotbraune Wismutsäure. Wir vermuteten daher, dafs ein höheres Wismutfluorid, etwa Pentafluorid, in der Lösung enthalten sei, und versuchten, es selbst oder ein Doppelsalz davon zu isolieren, was indessen nicht gelang. Läßt man die Lösung im Vakuum über Ätzkali verdunsten, so hinterbleibt ein weifser Rückstand, der nur aus Fluorverbindungen des dreiwertigen Wismuts besteht. Einige Male wurde allerdings am Rande der Platinschale eine rotbraune Ausbildung beobachtet, welche mit Salzsäure Chlor entwickelte; sie war aber frei von Fluor und bestand demnach aus Wismutsäure. Um eventuell ein Doppelsalz zu erhalten, wurde die Lösung mit Kaliumfluorid versetzt und im Vakuum verdunstet; es hinterblieb aber wiederum das Fluorid des dreiwertigen Wismuts.

Fügt man Äther oder Wasser zu der Lösung, so wird fluorfreie Wismutsäure niedergeschlagen. Die Fällung mit Äther verläuft folgendermaßen: Beim Durcheinanderrühren der farblosen, fluorwasserstoffsäuren Lösung mit eiskaltem Äther entfeist dieser der wässerigen Fluorwasserstoffsäure Fluorwasserstoff,

und es tritt nach mehrmaligem Erneuern des Äthers zuerst eine rotbraune Trübung und dann ein voluminöser Niederschlag auf. Durch Reiben kann dieser zu raschem Absetzen gebracht werden und er wird durch wiederholtes Waschen mit Äther feinpulverig. Der getrocknete rotbraune Körper erwies sich als frei von Fluor. Eine Bestimmung des Gehaltes des Körpers an Wismutsäure ergab, daß dieser ebenso groß war, wie in dem ursprünglichen, zur Lösung benutzten Präparate:

0.1194 g der ursprünglichen Wismutsäure machten aus Kaliumjodid in salzsaurer Lösung eine 6.9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm Thiosulfatlösung entsprechende Menge Jod frei = 71.8 % Bi_2O_5 .

0.1185 g des aus der fluorwasserstoffsäuren Lösung gefällten Körpers verbrauchten unter denselben Umständen 6.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 71.3 % Bi_2O_5 .

Gießt man die kalte fluorwasserstoffsäure Lösung in sehr viel kaltes Wasser, so wird die Flüssigkeit tief rotbraun, bleibt aber zunächst durchsichtig. Nach einiger Zeit entsteht jedoch eine flockige Ausscheidung, die sich allmählich feinpulverig absetzt. Auch dieser Körper erwies sich als frei von Fluor, und sein Gehalt an Wismutsäure war nur wenig niedriger als der des ursprünglichen Präparates:

0.1824 g der ursprünglichen Säure machten aus Kaliumjodid in salzsaurer Lösung eine 10.6 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung entsprechende Menge Jod frei = 72.2 % Bi_2O_5 .

0.1356 g des gefällten Körpers verbrauchten unter denselben Umständen 7.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung = 71.4 % Bi_2O_5 .

Die rotbraune Wismutsäure löst sich also in sehr kalter Fluorwasserstoffsäure farblos — vermutlich als Fluorid — auf und läßt sich aus dieser Lösung mit Wasser oder Äther unverändert wieder ausfällen.

Wie die Wismutsäure verhält sich im allgemeinen auch das Kaliumbismutat gegen Fluorwasserstoffsäure, nur wurde bei der Fällung der fluorwasserstoffsäuren Lösung mit Äther ein höheres Wismutoxyd mit einem beträchtlichen Gehalte von Alkali und Fluor erhalten, welch letzteres dem Körper im Gegensatz zu dem aus der Lösung der Wismutsäure gefällten durch Waschen mit Äther nicht entzogen werden konnte. Der hell braunrote, pulverförmige Körper konnte entweder ein mit Kaliumfluorid verbundenes Wismutoxyfluorid oder ein Gemenge von Kaliumfluorid mit Wismutsäure sein. Die erstere Annahme wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß der Körper

beim Kochen mit Alkalien oder Alkalikarbonaten seine Farbe verändert und dunkelbraun wird, was bei der Wismutsäure nicht der Fall ist, und ferner dadurch, daß Wasser, womit man den Körper kocht, Fluorwasserstoff aufnimmt; beides ist am einfachsten als Folge der Zersetzung eines Oxyfluorids zu erklären. Beim Erwärmen des Pulvers mit Schwefelsäure verflüchtigen sich Fluorwasserstoff und Sauerstoff (Ozon), im übrigen verhält es sich wie Wismutsäure. Bei der quantitativen Analyse zeigte es sich, daß die aus verschiedenen Präparaten dargestellten Oxyfluoride ungleiche Zusammensetzung besaßen und daß sie namentlich nicht das gesamte Wismut in fünfwertiger Form enthielten. Dies rührt daher, daß das Ausgangsmaterial mit Wismuttrioxyd in wechselnder Menge verunreinigt war, das sich in der Fluorwasserstoffsäure gleichfalls löste, bei der Fällung mit Äther als Oxyfluorid niedergeschlagen wurde und sich dann dem Oxyfluorid beimengte.

Aus den beschriebenen Erscheinungen kann man schließen, daß das Wismut, aufser mit dem Sauerstoff, auch mit dem Fluor eine Verbindung bildet, in der es mehr als dreiwertig, vermutlich fünfwertig, auftritt.

München, Laboratorium für angew. Chemie (Vorstand Hofrat Prof. Dr. HILGER) der kgl. Universität, 15. Januar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1899.

Referate 1899.

Über die neuerdings entdeckten Gase und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz, von W. RAMSAY. (Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 3111—3121.)

In dem hochinteressanten, vor der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin gehaltenen Vortrag zeigt Verf., welche Überlegungen das Suchen nach den neuentdeckten Gasen veranlaßt haben. Die merkwürdige Beobachtung Lord RAYLEIGH's, daß der aus der Atmosphäre gewonnene Stickstoff eine etwas größere Dichte besitzt, als der aus Stickstoffverbindungen dargestellte, hat zur Entdeckung des Argons geführt. Die Suche nach einer Verbindung des Argons hatte die Auffindung des Heliums zur Folge, und die Frage nach dem Atomgewicht des Argons und des Heliums gab den Anlaß zum Forschen nach weiteren noch unbekannten gasförmigen Elementen. Die Dichte des Argons war gleich 20, die des Heliums gleich 2 gefunden worden; das Verhältnis der spezifischen Wärme $\left(k = \frac{c_p}{c_v}\right)$ hatte sich bei beiden Gasen zu 1.66 ergeben. Hieraus zog man den Schluß, daß Argon sowie Helium einatomig seien, daß ihnen also die Atomgewichte 40 und 4 zukämen. (Nach der Gastheorie muß bei einatomigen Gasen k ca. 1.667 betragen, während bei Gasen mit zusammengesetzten Molekeln k beträchtlich kleinere Werte hat; vgl. NERNST, II. Aufl., S. 206 f. Ref.). Von vielen Seiten ist gegen jene Schlußfolgerung Einspruch erhoben worden; Verf. zeigt nun, daß das periodische System, falls man Argon und Helium mit den Atomgewichten 40 und 4 einordnet, erkennen läßt, daß ein Element mit dem Atomgewicht ca. 20 noch unbekannt ist. Da die Auffindung eines solchen Elementes durchaus zu gunsten der Ansicht des Verf. sprechen würde, hat derselbe zunächst in uranhaltigen Mineralien, welche das Helium geliefert hatten, sodann in Meteoriten und in Mineralwässern nach dem unbekannten Element geforscht. Nachdem diese Versuche erfolglos geblieben waren, prüfte Verf. größere Mengen von Argon auf einen etwaigen Gehalt eines noch nicht bekannten Gases. Es hatte sich gezeigt, daß die Dichte des Argons immer etwas

größer ausgefallen war, als sie nach der Ansicht des Verf. über die Stellung dieses Elementes im periodischen System, welche ein Atomgewicht von etwa 38 erfordert, betragen sollte. Aus einer Quantität Argon, welches durch Befreien eines Liters flüssiger Luft von O und N erhalten war, liefs sich ein Gas isolieren, welches die Dichte 22.5 zeigte. Dasselbe repräsentiert demnach nicht das gesuchte Element, ist aber doch von großem Interesse und soll noch näher untersucht werden. Es wurde als Krypton bezeichnet; besonders bemerkenswert ist, dafs die Wellenlänge der grünen Linie im Spektrum des Kryptions sich auffallend nahe an derjenigen des Nordlichts befindet (5570 statt 5571). — Nunmehr wurde versucht, aus dem leichteren Teil des Argons ein neues Gas zu isolieren. Die zu diesem Zweck unternommenen höchst mühsamen Versuche waren von glänzendem Erfolg gekrönt; es wurde zunächst ein Gas mit der Dichte 14.67 ($k=1.66$) erhalten, aus welchem sich ferner ein Gas mit der Dichte 9.76 isolieren liefs. Dieses wurde Neon genannt und, da es noch mit Helium verunreinigt war, einer sorgfältigen Reinigung unterworfen. Die Dichte betrug alsdann 10.04—10.19; es stellt demnach dieser Körper thatsächlich das gesuchte Element dar! — Über die anderen Begleiter des Argons in der Luft macht Verf. einige interessante Mitteilungen. Die schwereren Fraktionen der Luft enthalten zunächst ein noch ziemlich rätselhaftes Gas, das Metargon, welches die Eigentümlichkeit besitzt, mit Sauerstoff gemischt unter dem Einflufs des elektrischen Funkens bei Gegenwart von Kalilauge das „Swan-Spektrum“, d. h. dasjenige des Kohlenoxyds, zu zeigen. Das schwerste aller erhaltenen Gase, das Xenon, ergab in noch stark verunreinigtem Zustande die Dichte 32.5; möglicherweise entspricht es einem Element vom Atomgewicht 81—83 (Dichte gleich 40.5—41.1), welches im periodischen System gut Platz finden würde. — Zum Schluß zeigt Verf. noch, dafs das Argon in seinen Eigenschaften durch die Gegenwart aller dieser Gase nicht sonderlich verändert wird; während rohes Argon die Dichte 19.94 zeigte, war die des sorgfältig gereinigten Gases 19.96. Auf die interessanten experimentellen Angaben näher einzugehen, ist leider nicht möglich; es ist leicht begreiflich, dafs bei der Trennung der neuen Elemente grofse Schwierigkeiten zu bekämpfen waren; die Überwindung derselben bedeutet im Verein mit den genialen Erwägungen, welche den Anlaß zum Forschen auf diesem Gebiete gegeben haben, einen Triumph für die Wissenschaft.

Schaum.

Über weitere Salze der Überchromsäure, von O. F. WIEDE (Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 3139—3143.)

Während die Salze der Überchromsäure mit fixen Alkalien leicht zersetzlich sind, bilden, wie Verf. früher (Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 1278 und 31, 516) gezeigt hat, Stickstoffbasen, wie Ammoniumhydroxyd, Pyridin und Anilin, schön krystallisierende und verhältnismäfsig beständige

Verbindungen mit Überchromsäure. In der vorliegenden Mitteilung beschreibt Verf. einige weitere Salze dieser Säure mit Stickstoffbasen, welche durch Zusatz der Basen zu der ätherischen Lösung der Überchromsäure unter Kühlung als krystallinische Niederschläge erhalten würden. Tetramethylammoniumsalz, $\text{CrO}_5\text{N}(\text{CH}_3)_4$, braun-violett, zerfällt allmählich unter Hinterlassung von Bichromat. Beim Erhitzen giebt es Sauerstoff ab; das entstehende Bichromat verbrennt unter Funksprühen. Trimethylaminsalz (nicht analysierbar), schwarzes Krystallpulver, explodierte bei Zimmertemperatur äußerst heftig im Platintiegel auf der Wage. Chinolinsalz, $\text{CrO}_5\text{H.C}_9\text{H}_7\text{N}$; blaue Blättchen; l. in Ä., Bzl., CHlf. , CS_2 , Acetessigester; nl. in W., CCl_4 , A., Lg. Verpufft beim Erhitzen; Rückstand Cr_2O_3 . Piperidinsalz, $\text{CrO}_5\text{H.NHC}_5\text{H}_{10}$; dunkelvioletten Krystallmasse; l. nur in W. Zerfällt beim Erhitzen mit hellem Knall.

Schaum.

Die Unterscheidung von Ozon, salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd, von G. ERLWEIN und Th. WEIL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 3158—3159.)

Die Verf. haben gefunden, daß das m-Phenylendiamin in alkalischer Lösung durch Ozon in einen roten Farbstoff übergeführt wird, während Sauerstoff auf die alkalische Lösung des Diamins nur langsam, Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure gar nicht farbstoffbildend einwirken. Als Reagenz benutzen die Verf. eine frischbereitete Lösung von 0.1—0.2 g salzsaurem Diamin in 90 ccm Wasser und 10 ccm 5%iger Natronlauge. 0.08 mg Ozon färben im Verlauf von 5 Sekunden 25 ccm dieser Lösung gelbbraun. Ähnlich wie das m-Phenylendiamin verhalten sich auch das o- und das p-Derivat; doch ist die m-Verbindung ihrer Billigkeit wegen vorzuziehen. Die Versuche werden fortgesetzt.

Schaum.

Reine Platinmetalle im Handel, von F. MYLIUS und R. DIETZ. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 3187—3193.)

Die Bemühungen der Technik um die Reinigung der Platinmetalle sind, wie die Verf. durch genaue Untersuchungen in der phys.-techn. Reichsanstalt festgestellt haben, von gutem Erfolg gekrönt worden. Untersucht wurden gegossene Stäbe von Platin, Palladium, Iridium und Rhodium, welche die Firma W. C. HERÄUS in Hanau hergestellt hatte. Platin (D. 21.4) enthält in 5 g keine nachweisbaren Verunreinigungen. Palladium (D. 11.9) ergab einen Gehalt von 0.05% Platin. Iridium (D. 22.4) enthält 0.15% Platin und eine Spur Ruthenium. Rhodium (D. 12.6) ist sehr umständlich zu reinigen, wurde jedoch — abgesehen von 0.05% Platin — in reinem Zustande dargestellt. Über Ruthenium und Osmium bemerken die Verf., daß ersteres im Knallgasgebläse, letzteres im elektrischen Ofen schmelzbar ist. Die Existenz der flüchtigen Peroxyde dieser Metalle gestattet, dieselben leicht zu reinigen. Als Anhang ist der Mitteilung eine Zusammenstellung charakteristischer Reaktionen für die

einzelnen Metalle der Platingruppe beigefügt, welche keinen genauen Scheidungsprozess darstellen soll, dem Analytiker aber ermöglicht, sich über die Anwesenheit der einzelnen Metalle zu orientieren. Das Nähere muß im Original eingesehen werden. *Schaum.*

Über Reduktionsvorgänge in Gegenwart von Palladium, von N. ZELINSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 3208—3205.)

Verf. überzieht durch Schwefelsäure blank gemachtes feinkörniges Zink in einer angesäuerten Palladiumchlorürlösung mit Palladiummohr. Das so erhaltene Zink-Palladium wird zum Teil mit Alkohol bedeckt, alsdann tropfenweise konz. HCl zugegeben. Sobald das Palladiummohr mit Wasserstoff gesättigt ist und Wasserstoff gasförmig zu entweichen beginnt, werden abwechselnd kleine Mengen der zu reduzierenden Substanz und konz. HCl zugegeben. Auf diese Weise haben sich Bromide und Jodide cyklischer Alkohole reduzieren lassen, auf welche sich keine andere Reduktionsmethode mit Erfolg anwenden liefs. *Schaum.*

Über das Wismutoxydul, von R. SCHNEIDER. (*Journ. pr. Chem.* 58, 562—576.)

Vor 45 Jahren hat Verf. durch Reduktion von Wismutsalzen mittels Zinnchlorür ein grauschwarzes Pulver hergestellt, welches er auf Grund der analytischen Ergebnisse etc. als Wismutoxydul angesprochen hat. Später hat H. SCHIFF die Angaben des Verf. bestätigt. Vor kurzem haben VANINO und TREUBERT (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1113—1118 und 2267—2572) den Beweis zu erbringen gesucht, daß das Wismutoxydul des Verf. ein Gemisch von Wismutoxyd und metallischem Wismut sei. Verf. weist diese Behauptung zurück, indem er darauf hinweist, daß VANINO und TREUBERT seiner Vorschrift, bei der Reduktion einen Überschufs von Zinnchlorür auszuschließen, zuwidergehandelt haben, indem sie bei einem Versuch 3 Mol. SnCl_2 auf 1 Mol. Bi_2O_3 anwandten, bei einem anderen die Wismutsalzlösung langsam zu der alkalischen Zinnchlorürlösung zufließen liefsen. Bei einem Überschufs von Zinnchlorür muß aber, wie Verf. selbst in seinen älteren Arbeiten ausgeführt hat, Reduktion zu metallischem Wismut eintreten. Die Versuche von VANINO und TREUBERT vermögen also die Angaben des Verf. keineswegs zu widerlegen. *Schaum.*

Über Konzentrationsketten mit unangreifbaren Elektroden, von KARL SCHAUM. (*Zeitschr. Elektrochem.* 5, 316—319.)

Bildet man aus zwei unangreifbaren Elektroden (Platin) ein Element, dessen eine Elektrode von a Grammionen eines mehrwertigen Ions und b Grammionen des durch Reduktion aus diesem entstehenden Ions mit geringerer Wertigkeit umspült wird, während auf der anderen Seite diese Ionen mit den Konzentrationen a' und b' vorhanden sind, so ergibt sich

aus der Betrachtung des osmotischen Vorganges beim Durchgang der Elektrizitätsmenge ϵ_0 die elektromotorische Kraft des Elementes

$$\pi = \frac{RT}{n\epsilon_0} n l \frac{c_i c_o'}{c_i' c_o},$$

worin n die Ladungsdifferenz zwischen den Oxyd- und Oxydulionen, c_i und c_i' die Konzentration der Oxyd-, c_o und c_o' die Konzentration der Oxydulionen bezeichnen. Messungen an Ketten aus Ferri- und Ferrocyankalium ergaben gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und nach dieser Formel berechneten Werten. *Schaum.*

Über ein neues Quecksilbervoltameter, von L. GURWITSCH. (*Zeitschr. Elektrochem.* 5, 319—322.)

Verf. beschreibt ein Voltameter, welches mit Genauigkeit und Einfachheit der Handhabung die Anwendbarkeit zum Messen von Strömen verschiedenster Stärke verbindet. Ein solcher Apparat muß sowohl im Haupt- als im Nebenschluß angewandt werden können; dies erfordert, daß der Widerstand des Apparates unter allen Umständen konstant bleibt, demnach die Oberflächengrößen und der Elektrodenabstand unveränderlich sind. Das vom Verf. konstruierte Quecksilbervoltameter genügt diesen Anforderungen; die abgeschiedene Quecksilbermenge wird nicht dem Gewicht, sondern dem Volumen nach bestimmt. Konzentrationsänderungen während der Elektrolyse werden durch langsames Rühren ausgeglichen. Widerstandsänderungen der Lösung infolge von Temperaturschwankungen (Temperaturkoeffizient positiv) werden durch Vorschalten eines Metallwiderstandes (Temperaturkoeffizient negativ) von geeigneter Länge ausgeglichen. Vergleichende Versuche mit Silber- und Kupfervoltametern zeigten, daß das Voltameter des Verf. Fehler von höchstens 0.3 % ergibt. *Schaum.*

Über einen neuen Akkumulator, von H. BORNTÄGER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 5, 324.)

Verf. stellt auf elektrochemischem Wege aus Bleiglätte und Mennige resp. Bleikarbonat mit Hinzunahme von Säuren einen feinverteilten Bleischwamm her, welcher zu Platten gepreßt wird, indem der Druck auf den Rändern der Platte und den inneren Carrés 100 Atmosphären, auf den übrigen Feldern dagegen nur 5—10 Atmosphären beträgt. Der Rahmen besteht alsdann aus sehr dichtem, gut leitendem Blei, die Felder aus sehr porösem, aber festem Bleischwamm. Zur Erzeugung von positiven Platten werden die nötigen Platten mittels Bleielektroden durch den Strom umgewandelt und enthalten das Superoxyd in sehr feiner Verteilung, besitzen aber sehr gutes Leitungsvermögen. Nach Versuchen des Verf. haben die gepreßten Platten fast die doppelte Kapazität als ungepreßte. *Schaum.*

Über die Entfernung des Bleisulfates und Aufarbeitung der Bleirückstände in Akkumulatoren-Fabriken, von H. BORNTÄGER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 5, 325.)

Zur Aufarbeitung des Bleisulfates aus Akkumulatoren empfiehlt Verf. Ausfällen des Bleis durch Zink in salzsaurer Lösung und Umsetzung des Zinksulfates mit Baryumchlorid, da auf diese Weise lauter brauchbare Produkte (Pb , ZnCl_2 , BaSO_4) erhalten werden. *Schaum.*

Verhalten des Berlinerblaus zu Lösungsmitteln bei Gegenwart von Fett, von W. FRESENTUS und L. GRÜNHUT. (*Zeitschr. analyt. Chem.* 38, 31—33.)

Die Verf. machen auf die für Untersuchungen von blauen Durchschreibepapieren wichtige Erscheinung aufmerksam, daß Berlinerblau bei Gegenwart von Öl oder Ölsäure mit wasserfreiem Äther oder Chloroform (nicht mit Petroläther) eine intensiv blaue Lösung giebt. *Schaum.*

Über die Zuverlässigkeit der BÖTTCHER'schen Methode zur Untersuchung der Thomasmehle auf citratlösliche Phosphorsäure, von M. PASSON. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1899, 3.)

Über die Absorption kleiner Mengen von Kohlendioxyd, welche in großen Gasvolumen enthalten sind, von F. MARBOUTIN, A. PECAUL und M. BOUSSY. (*Bull. Soc. Chim.* [1899] [3] 21, 3—5.)

Völlige Befreiung der atmosphärischen Luft von Kohlendioxyd erreichten die Verf. auf folgendem Wege. Die Luft trat in kleinen Blasen von 0.3 cm Durchmesser in ein 80 cm langes und 1.1 cm weites, fast horizontal liegendes Rohr ein, welches mit 2%iger Kalilauge gefüllt war. Die Luftzufuhr wurde so geregelt, daß jede Blase 15—20 Sekunden mit der Flüssigkeit in Berührung blieb; im Verlauf von einer Stunde gingen ca. 4 Liter Luft durch das Rohr. Ein zweites, gleiches Absorptionsrohr wurde hinter das erste gelegt; es ergab sich, daß in diesem zweiten Rohr keine Absorption von Kohlendioxyd mehr stattgefunden hatte, selbst nicht nach dem Durchgang von 200 Litern Luft, daß also im ersten Rohr bereits die Luft völlig vom Kohlendioxyd befreit wurde. Quantitative Bestimmungen, welche in mehreren Tabellen zusammengestellt sind, ergaben einen Gehalt von durchschnittlich 0.081 Liter Kohlendioxyd in 100 Litern Luft. An Stelle der Kalilauge kann auch Baryumhydroxydlösung angewandt werden.

Schaum.

Die Bedeutung der Ionisation für die Giftwirkung der Metallsalze; Kupfersulfat und Penicillium glaucum, von L. MAILLARD. (*Bull. Soc. Chim.* [1899] [3] 21, 26—29.)

Die Untersuchungen von PAUL und KRÖNIG (*Zeitschr. phys. Chem.* 21, 414) haben den Beweis erbracht, daß die Giftwirkung einer Salzlösung nicht sowohl von dem absoluten Gehalt an Salz, sondern von der Konzentration der Ionen abhängig ist. Verf. hat gefunden, daß in einer Lösung

von Kupfersulfat und Ammoniumsulfat, welche Albumin enthielt, innerhalb einiger Wochen reichliche Mengen von *Penicillium glaucum* auftraten. Da man gewöhnlich Kupfersulfat als Gift für niedere Pilze ansieht, vermutet Verf., daß im vorliegenden Fall der Zusatz von Ammoniumsulfat infolge der durch Vermehrung der SO_4 -Ionen erfolgten Verminderung an Cu-Ionen die Lebensfähigkeit des *Penicillium* begünstigt habe. Verf. stellte Nährflüssigkeiten von wechselndem Gehalt an Kupfer- und Ammonsulfat her und fand seine Vermutung, daß sich innerhalb einer bestimmten Zeit umsomehr *Penicillium* bildet, je geringer der Gehalt an Cu-Ionen war, bestätigt. Um die nicht wahrscheinliche Annahme, daß das Ammonsalz als Nährstoff wirke, zu widerlegen, will Verf. bei späteren Untersuchungen Natriumsulfat verwenden. *Schaum.*

Über die spezifischen Gewichte der flüssigen Luft und einiger anderer flüssiger Gase, von A. LADENBURG und C. KRÜGEL. (Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 46—49.)

Die Verf. bestimmten das spez. Gewicht der flüssigen Luft durch Feststellung der Gewichtsabnahme von Glasstäben, deren spez. Gewicht genau ermittelt war, mit Hilfe der MOHR'schen Wage. Gleichzeitig wurde der Gehalt der flüssigen Luft an Sauerstoff nach einem von LADENBURG modifizierten BUNSEN'schen Verfahren festgestellt. Es wurden 3 Bestimmungen ausgeführt; die erste mit möglichst frischer, eben kondensierter flüssiger Luft, die zweite mit flüssiger Luft, welche einige Zeit, die dritte mit flüssiger Luft, welche 3 Tage gestanden hatte, sodaß also der Stickstoff abgedunstet war. Folgende Zahlen wurden erhalten:

	Spez. Gewicht	Sauerstoffgehalt
I.	0.9951	53.83 %
II.	1.029	64.2 „
III.	1.112	93.6 „

Aus den Zahlen geht hervor, daß flüssige Luft leichter ist als Wasser, ferner daß die sauerstoffärmste flüssige Luft über 50 % enthält und daß der Lufrückstand, der aus ziemlich reinem Sauerstoff besteht, schwerer ist, als der ganz reine flüssige Sauerstoff, dessen spez. Gewicht zu 1.105 bis 1.108 ermittelt wurde.

Auch die Gasdichte dieses Rückstandes ist höher, als die des Sauerstoffes, 1.125 gegenüber 1.1056. Verf. erklärt dies durch die Anwesenheit von Kohlendioxyd (oder von Krypton?).

Aus den angeführten Zahlen berechnet Verf. die Dichte der vorläufig nicht darstellbaren eigentlichen flüssigen Luft mit 20.9 % Sauerstoff zu 0.87—0.90. Stickstoff würde (graphisch extrapoliert) ein spez. Gewicht von etwa 0.84 haben, was der OLZEWSKI'schen Zahl 0.85 sehr nahe kommt. — Nach der gleichen Methode wurde das spez. Gewicht von flüssigem Äthylen zu 0.6586 beim Fp. — 169°, und zu 0.5710 beim Kp. — 105.4° bestimmt. — Analoge Versuche am Methan sollen noch ausgeführt werden. *Schaum.*

Die Fehlerquellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens,
von S. AVERY und B. DALES. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32,
64—68.)

Die Verf. haben festzustellen gesucht, welchen Einfluss Beimengungen auf die elektrolytische Bestimmung des Eisens haben. Es zeigte sich, daß der Eisenniederschlag vornehmlich durch Kohlenstoff verunreinigt ist, dessen quantitative Bestimmung durch Verbrennung geschah. Drei Methoden der elektrolytischen Eisenbestimmung wurden angewandt und waren die Resultate folgende: 1. Bei der Bestimmung des Eisens in Ammonoxatlösung (PARODI und MASCAZZINI; CLASSEN) enthielt der Eisenniederschlag 0.15—0.5 % Kohlenstoff. 2. Bei der Bestimmung in citronensaurer Lösung (SMITH) enthielt der Niederschlag 1.2—5 %. 3. Bei der Bestimmung in Ammonmetaphosphatlösung (MOORE) zeigte der Niederschlag 0.2—0.5 % Verunreinigungen, welche außer Kohlenstoff auch Phosphor enthielten. Die MOORE'sche Methode giebt nach Verf. gleichmäßigere Resultate als die beiden anderen, auch ist weniger Gefahr vorhanden, daß sich Eisenoxydulverbindungen abscheiden.

Schaum.

Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums, von R. DIETZ. II. Studien über die Löslichkeit der Salze. Aus der phys.-techn. Reichsanstalt. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 90—96.)

Da die bisher ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen der Chloride des Zn und des Cd nur selten Rücksicht auf den Krystallwassergehalt des Bodenkörpers genommen haben, hat Verf. eine große Anzahl von Löslichkeitsbestimmungen der darstellbaren Hydrate jener Metalle ausgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind graphisch sowie tabellarisch dargestellt. Im folgenden sind die Umwandlungspunkte benachbarter Phasen angegeben.

Salz	U.-P.	Salz	U.-P.
$\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	— 5°	$\text{ZnBr}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	— 8°
$\text{ZnCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	+ 7°	$\text{ZnBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 85°
$\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 13°	ZnBr Anhydr.	
$\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	+ 19°	$\text{CdCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	— 5°
$\text{ZnCl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$	+ 23°	$\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	+ 34°
ZnCl_2 Anhydr.		$\text{CdCl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$	
$\text{ZnJ}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	± 0°	$\text{CdBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 36°
ZnJ_2 Anhydr.		$\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$	

Schaum.

Die Löslichkeit einiger Metallnitrates, von R. FUNK. III. Studien über die Löslichkeit der Salze. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 96—106.)

Verf. hat Löslichkeitsbestimmungen an einer großen Anzahl von Nitraten ausgeführt. Die Ergebnisse sind graphisch und tabellarisch dar-

gestellt. Von Einzelheiten sei erwähnt, daß die Kurve des $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ einen rückläufigen Ast hat, d. h. es lassen sich gesättigte Lösungen herstellen, welche weniger Wasser enthalten als der Bodenkörper und welche als Lösungen des letzteren in der wasserfreien Substanz aufgefaßt werden können. Das gleiche ist beim $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ der Fall. Alle untersuchten Metallnitate (d. h. die von Mg, Zn, Cd, Cu, Fe, Co, Ni und Mn) bilden ein Hydrat mit $9\text{H}_2\text{O}$; ebenso alle, außer demjenigen des Cd, ein Hydrat mit $6\text{H}_2\text{O}$. Außer der Löslichkeit wurden noch die Gefrierpunktskurven ermittelt. Im folgenden sind die Umwandlungspunkte benachbarter Phasen angegeben.

Salz	U.-P.	Salz	U.-P.
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	-18°	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$	-12°
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	-18°	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	-16°
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	+ 1°	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 25°
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	-20°	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	-22°
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	

Schaum.

Das Zinnbromid als Lösungsmittel bei kryoskopischen Bestimmungen,

von F. GARELLI. (*Gazz. Chim.* [1898] 2, 253—261. Ferrara.)

Abgesehen vom Wasser sind in der Kryoskopie bisher nur ganz wenige anorganische Lösungsmittel, und auch diese nur in vereinzelt Fällen, angewandt worden; es sind dies der Phosphor, gewisse niedrigschmelzende Metalle, das Monochlorjod, das Stickstofftetroxyd, das Schwefelsäuremonohydrat, das Glaubersalz und das Hexahydrat des Magnesiumchlorids. Ferner hat RAOULT einzelne Bestimmungen mit Zinnbromid als Lösungsmittel ausgeführt. Verf. sucht durch näheres Studium das kryoskopische Verhalten dieses Körpers festzustellen, ob derselbe einer allgemeineren Anwendung fähig sei. Das von KAHLBAUM bezogene Produkt schmolz nach einmaliger Krystallisation bei 29.45° und erwies sich in diesem Zustand als genügend rein. Da das Zinnbromid Wasser anzieht, arbeitete Verf. zunächst in einem Strom trockner Luft, doch ergab sich, daß auch ohne diese Vorsichtsmaßregel genaue Resultate erhalten wurden. Die molekulare Gefrierpunktsniedrigung wurde zu 280 bestimmt. Es zeigte sich, daß von organischen Substanzen vornehmlich nur Halogen-derivate ohne Reaktion in Zinnbromid gelöst werden können; während Äthylenchlorid, Äthylenbromid, Tetrachlorkohlenstoff und Bromoform mit guter Übereinstimmung die angeführte Konstante ergeben, wurden bei Anwendung von Benzol und Acetophenon zu niedrige Werte erhalten.

Brom und Jod lösen sich leicht in Zinnbromid und zeigen in diesem Lösungsmittel das den Formeln Br_2 und J_2 entsprechende Molekulargewicht. Zinnchlorid und Zinnjodid geben mit Zinnbromid keine festen Lösungen, vielmehr wurden die Molekulargewichte zu klein befunden, was beim Zinnchlorid wohl auf einem geringen Wassergehalt beruht. Essigsäure, Buttersäure und Methylalkohol zeigen in Zinnbromid Assoziation. Die sehr beträchtliche molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Zinnbromids gestattet selbst bei Anwendung eines Zehntelgrad-Thermometers recht genaue Bestimmungen. Schaum.

Untersuchungen über das Quecksilbercyanid, von L. PRUSSIA. (Gazz. Chim. [1898] 2, 118—122. Parma.)

Das Quecksilbercyanid verbindet sich leicht mit dem Oxyd sowie mit den Salzen des Quecksilbers. Durch Behandeln äquimolekularer Gemische der Komponenten mit Wasser (bei der HgBr_2 -Verbindung mit Alkohol) und langsames Verdunstenlassen der Lösungen stellt Verf. die Verbindungen $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgCl}_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgBr}_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ her. Ausser der HgBr_2 -Verbindung sind alle in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung der $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Verbindung soll beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung metallisches Quecksilber abscheiden, diejenige der $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ -verbindung mit Natriumhydroxyd einen Niederschlag von cyansaurem Quecksilber geben.

Da das $\text{Hg}(\text{CN})_2$ durch Alkalien nicht gefällt wird, vermutet Verf., daß dasselbe kein Elektrolyt sei und findet seine Vermutung dadurch bestätigt, daß wässrige Lösungen dieses Körpers kein elektrisches Leitungsvermögen besitzen und normale Gefrierpunktserniedrigung zeigen. (Daß das $\text{Hg}(\text{CN})_2$ keine elektrolytische Dissoziation zeigt, ist übrigens bekannt; $\text{Hg}(\text{CN})_2$ sind z. B. in OSTWALD's *Analytische Chem.* (2. Aufl.) S. 160 als Typus einer durch das Fehlen der elektrolytischen Dissoziation reaktionsunfähig gemachten Verbindung angeführt; es besitzt auch, wie PAUL und KRÖNIG in *Zeitschr. phys. Chem.*, 21, 414 gezeigt haben, keine erhebliche Giftwirkung. Ref.)

Hinsichtlich des toxikologischen Nachweises des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ führt Verf. an, daß die bisweilen aufgestellte Behauptung, diese Verbindung gäbe mit Kaliumhydroxyd und Ferro-Ferrisulfat nach den Ansäuren Berlinerblau, unrichtig ist; diese Reaktion tritt nur ein, wenn das Kaliumhydroxyd Halogensalz enthält; alsdann erfolgt eine Bildung von Kaliumcyanid und Halogenquecksilber. Diese Reaktion wird vom Verf. zur quantitativen Bestimmung des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ verwandt, indem nach erfolgter Umsetzung entsprechend der Gleichung $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{NaCl} = \text{HgCl}_2 + 2\text{NaCN}$ durch Weinsäure der Cyanwasserstoff ausgetrieben und in ammoniakalischer Silbernitratlösung aufgefangen wird. Apparat und Arbeitsmethode werden eingehend beschrieben, die Resultate sind befriedigend. Nach Ansicht des Ref. präsentieren die vom Verf. beschriebenen Doppelsalze komplexe Ver-

bindungen; ebenso würde die Reaktion zwischen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und NaCl durch die Bildung des Natriumsalzes der Quecksilbercyanwasserstoffsäure, deren Anion (vielleicht im Sinne des Schema $\text{Hg}(\text{Cn}'')_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HgCnCl} + \text{Cn}' + \text{Cl}'$) Cyanionen abspaltet, zu deuten sein. *Schaum.*

Untersuchungen über Trinkwässer, welche Bleiröhren durchflossen haben, von U. ANTONY. III. Mitteilung. (*Gazz. Chim.* [1898] 2, 135—139.)

Verf. hat die Mengen von Blei bestimmt, welche destilliertes Wasser und sehr verdünnte Salzlösungen beim Durchfließen durch Bleiröhren unter gleichzeitiger Mitwirkung von Luft, oder bei Abwesenheit derselben auflösen. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in einer Tabelle zusammengestellt. *Schaum.*

Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Rutheniumsulfat, von U. ANTONY und A. LUCOHESE. (*Gazz. Chim.* [1898] 2, 139—142.)

Bei der Einwirkung von Schwefligsäure-Anhydrid auf eine Lösung von Rutheniumsulfat erhielten Verf. ein Produkt, welches kein Sulfid darstellen kann, sondern als Dithionat, entsprechend der Formel RuS_2O_6 , aufgefaßt werden muß. Dasselbe ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Verdunstenlassen einer wässrigen Lösung bildet es eine dunkelgelbe, radialfaserige Krystallmasse. Das Rutheniumdithionat verliert beim Erhitzen im Stickstoff- oder Kohlendioxidstrom bei 80° SO_2 ; bei starkem Erhitzen giebt es auch noch SO_3 ab und hinterläßt das Oxyd. Beim Behandeln mit Cl , Br , Königswasser, $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$, warmer KMnO_4 -Lösung, und mit HNO_3 im Einschlußrohr giebt es $\text{Ru}(\text{SO}_4)_2$ und H_2SO_4 . Beim Kochen mit KMnO_4 -Lösung bildet es — wie am Geruch erkenntlich — Überrutheniumsäure. Verf. will die beschriebene Reaktion von SO_2 auf die übrigen Sulfate der Platingruppe, sowie in anderen Gruppen weiter verfolgen. *Schaum.*

Über die Methode von REYNOSO zur Analyse von Phosphaten, von U. ANTONY und G. H. MONDOLFO. (*Gazz. Chim.* [1898] 2, 142—147.)

Nach der Methode von REYNOSO wird die Trennung der Phosphorsäure von den an dieselbe gebundenen Metallen in der Weise ausgeführt, daß man das Phosphat bei Gegenwart von Zinn mit starker Salpetersäure behandelt, wobei die Phosphorsäure mit der Metazinnsäure eine unlösliche Verbindung bildet, während die Metalle (Ca , Ba , Fe , Al etc.) als Nitrate in Lösung gehen. Diese Trennungsmethode könnte wegen ihrer einfachen und schnellen Ausführbarkeit in der qualitativen Analyse gute Dienste leisten, wenn ihr nicht einige Übelstände anhafteten. Einmal hält nämlich die Metazinnsäure beträchtliche Menge von Fe , sowie weniger große Mengen von Al , Cr und Mn zurück, und zweitens geht etwas Sn in

Lösung, wodurch die Prüfung auf Al erschwert wird. Die Verf. haben diese Misstände auf folgende Weise beseitigt. Ein Teil des Phosphate enthaltenden NH_4OH -Niederschlag wird in verdünnter HNO_3 gelöst; mit dieser Lösung prüft man auf Fe (mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$), auf Mn (mit PbO_2 und HNO_3) und auf Cr (durch Oxydation zu CrO_3 , mittels KMnO_4). Der größte Teil des NH_4OH -Niederschlag wird zwischen Filtrierpapier getrocknet und nach dem Verfahren von REYNOSO behandelt, dabei aber eine HNO_3 von 77 % ($d=1.427$) angewandt, weil eine solche, wie Verf. gefunden haben, das Sn nur in unlösliche Metazinnsäure überführt; eine stärkere Säure greift das Filter zu sehr an. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert, das Filtrat mit NH_3 übersättigt und zum Sieden erhitzt. Den entstehenden Niederschlag prüft man in bekannter Weise auf Al; das Filtrat enthält die alkalischen Erden. — Das unlösliche Produkt, welches durch die Einwirkung von HNO_3 auf Phosphate bei Gegenwart von Sn entsteht, enthält nach den Untersuchungen der Verf. eine Phosphorzinnsäure, über welche weitere Mitteilungen in Aussicht gestellt werden. Ferner wird ein Ferrimetastannat beschrieben, welches bei der Einwirkung von HNO_3 auf Sn und Eisensalze bei Abwesenheit von Phosphorsäure entsteht.

Schaum.

Studien über die Konstitution der hydraulischen Cemente, von O. REBUFFAT. (*Gazz. Chim.* [1898] 2, 209—247.)

In der ausgedehnten Abhandlung bespricht Verf. zunächst ältere Arbeiten über den nämlichen Gegenstand, sodann die Konstitution der hydraulischen Cemente und schließlich den Chemismus der Erhärtung.

Schaum.

Über das Molekulargewicht einiger anorganischer Salze, von N. CASTORO. (*Gazz. Chim.* [1898] 2, 317—322.)

MIOLATI hat gefunden, daß geschmolzenes Urethan eine ganze Reihe anorganischer Salze aufzulösen vermag. Verf. sucht mit Hilfe dieses Lösungsmittels, dessen Fp. bei ca. 49° liegt und dessen molekulare Gefrierpunktserniedrigung von EYCKMANN zu 49.6 bestimmt wurde, das Molekulargewicht anorganischer Salze zu ermitteln. Die Versuchsergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

	Molekulargewicht:					
Salz:	Gefunden:					Berechnet:
HgCl ₂	268.5	271.8	272.3			271.8
AgNO ₃	173.6					170.0
CoCl ₂	256.4	253.8	261.3			180
CuCl ₂	271.1	276.1	263.7			184.8
CdCl ₂	183.1					182.7
ZnCl ₂	188.7					186.3
SnCl ₂	185.8	181.5	183.4	182.9		189
MnCl ₂	181.3	187.6	140.5	141.2		126

Während also HgCl_2 , AgNO_3 , CdCl_2 , ZnCl_2 und SnCl_2 das der üblichen Formel entsprechende Molekulargewicht zeigen, wurde für MnCl_2 ein zu hohes und mit steigender Konzentration zunehmendes Molekulargewicht gefunden; CoCl_2 und CuCl_2 ergaben sogar Zahlen, welche für die Formeln Co_2Cl_4 und Cu_2Cl_4 sprechen. Nach Ansicht des Verf. sind diese Abweichungen durch Assoziation zu erklären; dafür spricht das Verhalten MnCl_2 , sowie die Thatsache, daß WERNER für CoCl_2 in siedendem Piperidin einen Wert von 145 anstatt 129 und für CuCl_2 in siedendem Pyridin den normalen Wert gefunden hat. Bei diesen höheren Temperaturen soll nach Ansicht des Verf. die Assoziation gleich Null sein. Die Annahme, daß gewissen Salzen infolge von Bindungen zwischen Metallatomen nicht die üblichen, sondern verdoppelte Molekularformeln zu kommen, verwirft Verf., da keine Thatsache zu Gunsten dieser Annahme und das kryoskopische, ebullioskopische und elektrolytische Verhalten der wässerigen Lösungen dagegen spräche. Ref. muß bemerken, daß die inzwischen veröffentlichten Untersuchungen von BOSE und von OGG (*Zeitschr. Elektrochemie* 5, 153—177, resp. 285—311) die Existenz von Doppelmetallionen, wie Cu—Cu und Hg—Hg erwiesen haben. Es erscheint demnach fraglich, ob die vom Verf. gefundenen Abweichungen von der üblichen Molekularform nicht sowohl durch eine assoziierende Kraft des Lösungsmittels, als vielmehr durch tatsächliche Existenz von zweimetalligen Molekülen eventuell (wie beim MnCl_2 etc.) im Gleichgewichtszustand mit ihrem einmetalligen Dissoziationsprodukt zu erklären sind. Schaum.

Über Platinäthylseleninverbindungen, von J. PETRÉN. (Dissertation [Lund 1898] 96 Seiten.)

I. Einleitung. II. Platinäthylseleninverbindungen. Werden zu einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Kaliumplatinachlorür 2 Mol. Äthylselenid gegeben, so wird sofort ein gelblich-rotes Öl ausgeschieden und nachdem man 1—2 Minuten geschüttelt hat, wird die Lösung fast entfärbt und das Öl in eine feste, gelbe Masse verwandelt. Letztere wird mit Äther behandelt, wobei der Hauptteil gelöst wird. Aus der Ätherlösung scheiden sich große, rötlich-gelbe, prismatische Krystalle ab, die bei 55° schmelzen. Der in Äther unlösliche Anteil wird leicht von Chloroform aufgenommen und aus letzterem erhält man beim Verdampfen kleine, schwefelgelbe, tafelförmige Krystalle, die bei 73° schmelzen. Beide Körper haben die Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{SeAe})_2\text{Cl}_2\text{O}$ (mit Ae bezeichnen wir das Radikal Äthyl). Genau wie bei den entsprechenden Äthylsulfid- und Ammoniakverbindungen treten also zwei isomere Formen, α und β , auf (BLOMSTRAND, *Journ. pr. Chem.* [2] 27, 161). Verf. bespricht zuerst seine Versuche, die Konstitution dieser Isomeren aufzuklären und bemüht sich insbesondere, die Frage zu beantworten, welcher der zwei Verbindungen eine symmetrische und welcher eine unsymmetrische Konstitution zu erteilen sei (sowohl die BLOMSTRAND-JÖRGENSEN'sche wie die WERNER'sche

Theorie läßt ja bei analogen Verbindungen eine symmetrische und eine unsymmetrische Form voraussehen). Das Verhältnis der zwei Verbindungen ist sehr merkwürdig, denn sie lassen bei der Mehrzahl der in Betracht gezogenen Reaktionen nur sehr kleine Unterschiede zu Tage kommen. So reagieren sie mit Silbernitrat, Silbersulfat und Jodkalium wesentlich in derselben Weise. Nur beim Bromkalium wurde ein sicherer Unterschied beobachtet. Die α -Verbindung giebt, auch mit überschüssigem Bromkalium, nur ein Chlorobromid. Die β -Verbindung giebt mit 1 Mol. Bromkalium dasselbe Chlorobromid wie die α -Verbindung, mit überschüssigem Bromkalium dagegen ein Dibromid. Demzufolge spricht Verf. die α -Verbindung als symmetrisch, die β -Verbindung dagegen als unsymmetrisch an. Letztere ist die unbeständigere; sie geht in Lösung allmählich, beim Schmelzen sofort in die α -Verbindung über. Eine Wahl zwischen den BLOMSTRAND-JÖRGENSEN'schen und den WERNER'schen Formeln wird nicht getroffen. A. Verbindungen des zweiwertigen Platins. (Platoverbindungen.) 1. α -Verbindungen. Chlorid (Formel s. oben). In organischen Lösungsmitteln leicht löslich, Schmelzpunkt 55° . Molekulargewicht nach der Gefrierpunktmethode 598 bzw. 540. Durch alkoholisches Kali wird das Chlorid nicht angegriffen. — Chlorbromid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{ClBr}$. Darstellung s. oben. Rote, monosymmetrische Krystalle (wenn im folgenden das Krystallsystem erwähnt wird, so bedeutet das, daß im Original eine vollständige kristallographische Messung sich befindet). Schmelzpunkt 65° . — Chlorjodid. Aus dem Chlorid mit 1 Mol. Jodkalium. Tiefrot. Schmelzpunkt 37° . — Chloronitrat. Aus dem Chloride und 1 Mol. alkoholischem Silbernitrat. Ziemlich unbeständig. — Bromid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Br}_2$. Aus dem α -Nitrat mit Bromkalium oder aus Kaliumplatinbromür und Äthylselenid, bei deren Vermischen es sofort ausfällt. Dasselbe Bromid wird aus dem β -Chloride mit überschüssigem Bromkalium erhalten. In Alkohol ziemlich schwer löslich, in Äther und Chloroform dagegen leicht löslich. Rotgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 75° . Molekulargewicht gefunden 638 statt 629. — Bromjodid. Aus der Lösung des Bromids mit Jodkalium gefällt. Rot, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 67° . — Jodid. Am besten aus dem Chlorid oder Bromid mit Jodkalium. Schwerer löslich. Rot, monosymmetrisch. 2. β -Verbindungen. Bildung s. oben; auch durch Behandeln von α -Chlorid mit Äthylselenid, wodurch vorübergehend wahrscheinlich $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_4\text{Cl}_2$ entsteht, das aber bald wieder in Äthylselenid und β -Chlorid zerfällt. In Äther fast unlöslich, in Chloroform leicht löslich. Schwefelgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 73° . — Sulfat. Aus dem Chlorid und Silbersulfat. — Nitrat. Aus dem Chlorid und Silbernitrat. Hellgelb, deliqueszen. Schmelzpunkt 54° . Giebt mit Chlorkalium β -Chlorid. — Nitrit. Aus Nitrat oder Sulfat und Kaliumnitrat. Besser aus Kaliumplatonitrit und Äthylselenid. Grofse, wasserhelle Krystalle. Schmelzpunkt 145° . — Rhodanid. Aus Sulfat und Rhodankalium. Gelb. Schmelzpunkt 63° . — Neutrales Chromat.

Nicht krystallisierend. 3. Doppelsalze. $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)\text{Cl}_2$, PtCl_2 . Aus obigem Nitrat und Kaliumplatinchlorür. Schwer lösliche, rote Tafel. Wird bei 145° , ohne zu schmelzen, zersetzt. — $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)\text{Br}_2$, PtBr_2 . Aus obigem Nitrat und Kaliumplatinbromür. Schwer löslich. Wird bei 130° , ohne zu schmelzen, zersetzt. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 1069 statt 984. Als Lösungsmittel diene Bromoform, dessen molekulare Gefrierpunktserniedrigung gleich 135.8 gefunden wurde — $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Cl}_2$. HgCl_2 . — 4. Di- und Monodiseleninverbindungen. Die oben beschriebenen α - und β -Chloride nehmen energisch noch 2 Mol. Äthylselenid auf und die dabei gebildeten Diseleninverbindungen sind in Wasser löslich, können aber nicht isoliert werden. Wenn man die wässrige Lösung mit Silbersulfat behandelt, so wird Chlorsilber ausgeschieden; das in der Lösung bleibende Diseleninsulfat zerfällt beim Erwärmen in 1 Mol. Äthylselenid und Platomonodiäthylseleninsulfat, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_3\text{SO}_4$. In Wasser und Alkohol leicht, in Chloroform schwer löslich. Gelblich weifs. Schmelzpunkt gegen 70° . $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_3\text{Cl}_2$. PtCl_2 . Aus vorstehendem Salze und Kaliumplatinchlorür. Auch auf anderen Wegen darstellbar. Gelb. Schmelzpunkt 102° . Molekulargewicht gefunden 1002, berechnet 943. — B. Verbindungen des vierwertigen Platins. (Platinverbindungen.) Die oben beschriebenen Platoäthylseleninsalze nehmen in Chloroformlösung leicht 2 Mol. Halogen auf und geben Platinsalze. Gleichgültig, ob man von α - oder β -Platoverbindung ausgeht, erhält man dasselbe Salz; Isomerie ist nicht vorhanden. Verf. meint, dafs dies auch bei Platinäthylsulfonverbindungen der Fall sei und hebt hervor, dafs die Behauptung LINDAHL's (Jahresschrift der Universität Lund [1888] 27), wonach bei den Platinsalzen Isomerie auftritt, auf sehr unsicheren Gründen ruht. Verf. ist der Ansicht, dafs das Verhalten der Platinäthylseleninverbindungen sich besser der WERNER'schen als der BLOMSTRAND-JORGENSEN'schen Theorie anpafst; die vier Halogenatome werden alle, aber nur sehr langsam, durch gelöstes Silber entfernt. (Gegen die Äufserung des Verf., dafs die Reaktion mit Silbernitrat, weil sie sehr langsam verläuft, wahrscheinlich keine Ionenreaktion sei, muß sich Ref. verwahren; die Schlufsfolgerung ist nämlich verfrüht, da ja die Ursache einfach die sein kann, dafs der Dissoziationsgrad klein ist. In obiger Weise spricht sich der Verf. auch an anderen Stellen der Arbeit aus und steht in der That in dieser Hinsicht gar nicht allein, denn man trifft bei mehreren Autoren denselben unberechtigten Schlufs, namentlich bei Betrachtung organischer Reaktionen.) — Chlorplatinäthylseleninchlorid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Cl}_4$. Aus α - oder β -Platoäthylseleninchlorid und Chlor oder aus Platinchlorid und Äthylselenid. Gelbe, asymmetrische Krystalle. Schmelzpunkt 186° . — Bromchlorid. $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$. Rot, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 182° . — Jodochlorid. Schwarze Nadelchen. Schmelzpunkt 120° . — Bromplatinäthylseleninchlorobromid. $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{ClBr}_3$. Rote, monosymmetrische Prismen. Schmelzpunkt 179° . — Jodoplatinäthylseleninchlorjodid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{ClJ}_3$.

Schwarz, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 148° . — Bromid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Br}_4$. Rot, asymmetrisch. Schmelzpunkt 184° . — Jodobromid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Br}_2\text{J}_2$. Schwarz, asymmetrisch. Schmelzpunkt 145° . — Bromoplatinäthylseleninbromojodid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Br}_3\text{J}$. Schwarz, asymmetrisch. Schmelzpunkt 165° . — Jodoplatinäthylseleninbromojodid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{BrJ}_3$. Grünschwartz, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 146° . — Jodid, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{J}_4$. Grünschwartz, monosymmetrisch. Schmilzt bei 155° unter Zersetzung. — Bromonitrit, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2$. Hellrot, asymmetrisch. Schmilzt bei 140° unter Zersetzung. — Jodonitrit. Schwarzgrün. Schmilzt bei 110° unter Zersetzung. — Nitrat. Nicht krystallisierbar. — Dihydroxyloplatinäthylseleninnitrat, $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2$. Aus vorstehendem Salze durch Kochen mit Wasser. Gelblich weißes Pulver. Schmelzpunkt etwa 148° .

III. **Platinaäthylsulfinseleninverbindungen.** Nach drei Methoden darstellbar: 1. durch Einwirkung eines Gemisches von Sulfid und Selenid auf Platinsalz; 2. aus Platosulfverbindungen und Selenid; 3. aus Platoseleninverbindung und Sulfid. A. Verbindungen des zweiwertigen Platins (Platoverbindungen). Nach Methode 1) erhält man α -Salze, nach 2) und 3) β -Salze. 1. α -Verbindungen. Chlorid, PtSeAe_2 , SeAe_2Cl_2 . Hochgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 86° . — Chlorobromid. Rotgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 90° . — Chlorojodid. Rot, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 95° . — Chloronitrat. Nicht krystallisierbar. — Bromid. Rotgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 102° . — Jodid. Rot, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 117° . — 2. β -Verbindungen. Chlorid, $\text{PtSeAe}_2\text{SAe}_2\text{Cl}_2$. Hellgelb, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 81° . — Sulfat. Krystallinisch. — Nitrat. Deliquescente Krystalle. Schmelzpunkt 60° . — Nitrat. Wasserhelle Krystalle. Schmelzpunkt 182° . B. Verbindungen des vierwertigen Platins (Platinverbindungen). Aus Platoäthylsulfinseleninverbindungen und Halogenen. Chlorid, $\text{PtSeAe}_2\text{SAe}_2\text{Cl}_4$. Auch aus Platinchlorid und Äthylsulfid und Äthylselenid. Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt 165° . — Bromochlorid. Rote Prismen. Schmelzpunkt 165° . — Bromid. Schmilzt bei 175° unter Zersetzung. — Jodobromid. Monosymmetrisch. Schmelzpunkt 115° , Zersetzung bei 145° . — Jodid. Schwarzgrün, monosymmetrisch. Schmelzpunkt 145° . — Bromonitrit, Rot, asymmetrisch. Schmilzt bei 134° unter Zersetzung.

IV. **Platinaäthylseleninpyridinverbindungen.** Nur mit Schwierigkeit darstellbar. Aus dem Doppelsalze $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_3\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_2$ und Pyridin erhält man das Chlorid, $\text{PtSeAe}_2\text{PyCl}_2$. Nur in kochendem Alkohol oder kochendem Chloroform löslich. Feine gelblich-weiße Nadelchen. Schmelzpunkt 137° . Wahrscheinlich eine β -Verbindung. — Jodid. Rote Krystalle. Schmelzpunkt 143° . Wahrscheinlich eine α -Verbindung, weil leichter löslich als das Chlorid und das Bromid.

V. **Schlussbemerkungen.** Aus diesen mag folgendes hervorgehoben werden. Sämtliche Platoverbindungen, mit Ausnahme eines Sulfats, krystallisieren wasserfrei. (Das ist auch mit sämtlichen Platinverbindungen

der Fall. Ref.) Die reinen Selenverbindungen sind beständiger als die Sulfinselenverbindungen und diese wiederum beständiger als die reinen Sulfverbindungen. Platosalze sind löslicher als Platinsalze. In Chloroform sind sämtliche Körper löslich. β -Salze sind schwerer löslich als α -Salze. Die Seleninsalze schmelzen bei niedrigerer Temperatur als die Sulfinseleninsalze und diese wiederum bei tieferer Temperatur als die reinen Sulfinsalze. Zuletzt werden gewisse krystallographische Regelmäßigkeiten nachgewiesen.

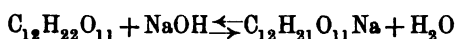
Palmaer.

Die Einwirkung der Nicht-Elektrolyte auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung von Äthylacetat, von C. KULLYREN.
(*Bihang til Vet. Acad. Handl.* [Stockholm 1898] 24, Abt. II, Nr. 3, 26 Seiten.)

Die im Titel angedeutete Frage wird experimentell untersucht und die Resultate vom theoretischen Standpunkte diskutiert. $\frac{1}{40}$ -norm. Äthylacetat wurde mittels $\frac{1}{40}$ -norm. Natronlauge bei $+20.7^{\circ}$ und in Gegenwart wechselnder Mengen Nicht-Elektrolyten verseift; der Fortschritt der Reaktion wurde durch Titrieren herausgenommener Proben mit $\frac{1}{40}$ -norm. Salpetersäure beobachtet. Die zur Untersuchung herangezogenen Nicht-Elektrolyte waren: Rohrzucker, Glycerin, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton. Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit wurde berechnet nach der Formel $k = \frac{C_1 - C_n}{C_1 C_n (t_n - t_1)}$, wo C_1 und C_n die Konzentration der Base (und folglich auch des Äthylacetats) nach den Zeiten t_1 und t_n bedeuten. Als Mittel einer größeren Zahl von Beobachtungen wurden folgende Ziffern erhalten, wobei zu erinnern ist, daß ohne Zusatz von Nicht-Elektrolyt $k = 4.04$ gefunden wurde.

Zusatz: Rohrzucker.			Zusatz: Glycerin.		
Normalität	Volumprozent	k	Normalität	Volumprozent	k
des Zuckers			des Glycerins		
$\frac{1}{80}$	0.265	3.60	1.15	8.04	3.59
$\frac{1}{30}$	1.058	2.59	2.3	16.25	2.74
$\frac{1}{5}$	4.20	1.26	4.6	32.57	1.64
$\frac{1}{3}$	7.00	0.74			
$\frac{3}{4}$	15.87	0.38			
Zusatz: Methylalkohol			Zusatz: Äthylalkohol		
4.15	15.3	3.86	$2\frac{1}{4}$	12.0	3.95
8.3	30.2	2.35	$5\frac{1}{3}$	28.04	3.25
15	55.4	0.48	8	48.35	1.47
			$12\frac{4}{5}$	70.84	0.63
Zusatz: Aceton					
$1\frac{3}{4}$	12.0	4.00			
$4\frac{2}{5}$	31.88	3.47			
8	53.00	2.30			

Die Resultate werden außerdem durch eine Kurve wiedergegeben. Sämtliche untersuchte Nicht-Elektrolyte vermindern also die Reaktionsgeschwindigkeit und zwar der Reihe nach Rohrzucker (am stärksten), Glycerin, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton. Besonders stark ist der Einfluß des Rohrzuckers, der bei 5 Volumprozenten k um etwa 75 % erniedrigt. Da es bekannt ist, daß Rohrzucker auf das Leitvermögen der Elektrolyte, d. h. auf Dissoziationsgrad und Ionengeschwindigkeit, keinen starken Einfluß ausübt, so muß der hier beobachtete Effekt hauptsächlich auf die Bildung von Natriumsaccharat zurückzuführen sein. Verf. weist nach, daß man aus den Versuchsdaten sogar die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



berechnen kann und dafür konstante Werte erhält. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Deutung wird unten angeführt. Für Glycerin wird eine ähnliche Reaktion (Glyceratbildung) wahrscheinlich gemacht. Er diskutiert dann die Wirkung des Äthylalkohols, des Methylalkohols und des Acetons, bei welchem chemische Umsetzungen nicht oder nur in untergeordnetem Maße stattfinden. Der Dissoziationsgrad des Natriumhydrats wird durch Zusatz von Alkoholen nicht merklich herabgesetzt, was nach den Beobachtungen von ARRHENIUS und besonders von COHEN (*Zeitschr. phys. Chem.* 25, 1) zu schließen ist. Es wird des weiteren nachgewiesen, daß eine einfache Beziehung zwischen der, durch Zusatz der fraglichen Körper vermehrten, inneren Reibung der Flüssigkeit und k nicht besteht. Verf. zieht daher den Schluß, daß der Einfluß der fraglichen Nichtleiter in einer Änderung der Zahl der „aktiven Molekülen“ (Ionen) des Äthylacetats besteht. Zuletzt wird die elektrische Leitfähigkeit von $1/40$ -norm. Natronlauge, die mit wechselnden Mengen der in Rede stehenden fünf Nicht-Elektrolyten versetzt wurde, untersucht und dabei der Nachweis geführt, daß die Leitfähigkeit des Gemisches Natronlauge und Rohrzucker in befriedigender Weise mit Hilfe der früheren berechneten Gleichgewichtskonstante für die Saccharatbildung berechnet werden konnte, wodurch wohl eben diese Saccharatbildung außer Zweifel gesetzt worden ist. Hierbei wird das molekulare Leitvermögen des Saccharationes = 23.9 angenommen. Verf. betont, daß der Schluß COHEN's (l. c.), daß der Dissoziationsgrad der Elektrolyte aus dem Leitvermögen nicht sicher zu ermitteln wäre, weil z. B. die Inversion von Rohrzucker bei Gegenwart von Alkohol verlangsamt wird, obwohl Messungen des elektrischen Leitvermögens keinen Rückgang der Dissoziation angeben, deshalb gar nicht stichhaltig ist, weil eben die Versuche des Verf. zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz eines Fremdkörpers stark beeinflusst werden kann, während der Dissoziationsgrad des Elektrolyten unverändert bleibt. [Stockholmer Hochschule. Institut von ARRHENIUS.]

Palmaer.

Isomorphie zwischen Salzen des Wismuts und der seltenen Erden,
von G. BODMAN. (*Öfversigt af Vet. Akad. Förhandl.* [Stockholm 1898], 315—320.)

Als Beispiele echter Isomorphie citiert man bekanntlich öfters die Salze einwertigen Thalliums einerseits und die K-, Rb-, Cs-Salze anderseits. ebenso die Salze zweiwertigen Bleis einerseits und die Ca-, Sr-, Ba-Salze anderseits. Ein Blick auf das MENDELEJEFF'sche Schema lehrt nun, daß hierdurch per analogiam Isomorphie zwischen Wismutsalzen einerseits und den Sc-, Y-, La-Salzen anderseits zu erwarten ist. Zur Prüfung dieses Gedankens untersuchte der Verf. die Nitrats der betreffenden Metalle, wobei jedoch zu bemerken ist, daß die reinen Nitrats der fraglichen seltenen Erden mit 6 Mol. Wasser krystallisieren, das Wismutsalz aber mit nur 5. Es wurden in der That Mischkrystalle wechselnder Zusammensetzung aus Wismutnitrat und La- und Y-Nitrat erhalten (Sc stand wohl nicht zu Gebote) und außerdem aus Bi- und Neodym-Nitrat. Von den Krystallen letzterer Art wurden Exemplare aus 6 verschiedenen Mischungen untersucht in Bezug auf Zusammensetzung und spez. Gewicht. Wenn das molekulare Verhältnis $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 : \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 = 4$ oder größer war, entsprachen die Krystalle der Formel $(\text{BiDi})(\text{NO}_3)_3 + 5\text{aq.}$ Wenn aber das molekulare Verhältnis $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 : \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 = 1.08$ oder größer war, dann hatten die Krystalle die Zusammensetzung $(\text{BiDi})\text{NO}_3 + 6\text{aq.}$ Der Krystallwassergehalt richtet sich somit nach der im Überschufs vorhandenen Komponente.

Palmaer.

Tholénit, ein neues Mineral, von C. BENEDICKE. (*Geolog. Foren. Förhandl.* [Stockholm 1898], 20, 308—312.)

Ein ziemlich reines, wasserhaltiges Yttriumsilikat nach der Formel $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$. Der als Yttererde bezeichnete Bestandteil ist nicht ganz reine Yttererde, sondern ein Gemenge von seltenen Erden mit dem mittleren Atomgewicht 98.6. Das Mineral enthält außerdem Spuren von Stickstoff und Helium. Krystallsystem monosymmetrisch, $a : b : c = 1.154 : 1 : 0.602$, $\beta = 80.2^\circ$.

Palmaer.

Über die Spektren des Praseodidym, von S. JÖRSLING. (*Bihang til Vet. Akad. Handl.* [Stockholm 1898] 23, Abt. 1, Nr. 5. 20 Seiten, mit einer Spektraltafel.)

Verf. hat von SCHÉELE (*Z. anorg. Chem.* [1898] 17, 310 und 18, 342) reine Praseodidympräparate bekommen und die Absorptions- und Emissionsspektren des Praseodidym in genauer Weise gemessen. Es wurde ein modernes Gitterspektroskop benutzt und die Spektren photographisch aufgenommen, wobei folglich das rote Ende des Spektrums nicht in Betracht kam. Auch wurde die Spektren mit denen anderer seltenen Erden sorgfältig verglichen. Für die Absorptionsmaxime bei Praseodidymlösungen wurden die folgenden Wellenlängen festgestellt: 7310—7300 (nach BETTENDORF), 5965, 5917, 5889—5850, 4892—4822, 4813, 4687, 4455—4445,

4435—4415, 3540—3530. Zur Untersuchung gelangten 2-, 1-, $\frac{1}{2}$ -, $\frac{1}{4}$ -, $\frac{1}{8}$ -, $\frac{1}{16}$ - und $\frac{1}{32}$ -normale Nitratlösungen. Das Studium des Emissionspektrums wurde auf den violetten Teil des Spektrums beschränkt; die genaue Feststellung des reinen Praseodidyspektrums bot bedeutende Schwierigkeiten, die zum Teil nicht überwunden werden konnten. Jedenfalls ergaben sie einen guten Beweis für die Reinheit des fraglichen Praseodidympräparates.

Palmaer.

Über die Bildungsweise des Manganosites und des Periklas bei Långban und Nordmarken (Schweden), von HJ. SJÖGREN. (*Geolog. Fören. Förhandl.* [Stockholm 1898] 20, 25—32.)

Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die in Rede stehenden mineralischen Oxyde ($MnO.MgO$) dadurch entstanden sind, daß aus verdünnten Lösungen der betreffenden Salze durch Alkalikarbonate Hydroxyde gefällt worden sind, die durch eine spätere Metamorphose in krystallisierte Oxyde übergeführt worden sind. Bei der Bildung des Manganosits muß Sauerstoff keinen Zutritt gehabt haben.

Palmaer.

Ein Transformator für elektrische Ströme, von JULIUS THOMSEN. (*Oversigt danska Vid. Selskabs Förhandl.* [1898] 97—110.)

Verf. beschreibt eine ökonomische und in seinem Laboratorium bewährte Anordnung, um einen Belichtungsstrom von 110 Volt auf 8 Volt Spannung zu transformieren. Der Belichtungsstrom wird durch 48 nach einander geschaltene Bleiakkulatoren geschickt; von je 4 Akkulatoren wird nach einander ein Strom von 8 Volt Spannung herausgenommen, was für Elektrolysen zweckmäßig erscheint. Um die 12 Gruppen von je 4 Akkulatoren nach einander durch die elektrolytische Zelle zu entladen, wird ein rotierender Kommutator benutzt, der durch eine Wasserturbine bewegt wird. Um Unterbrechungen in der Elektrolyse während des Überganges von einer Akkulatorengruppe zur nächsten vorzubeugen, befindet sich in Nebenschaltung zur elektrolytischen Zelle eine Akkulatorenbatterie von 3 Elementen („Kompensator“ genannt), die die Elektrolyse während des Wechsels der Akkulatorengruppen in der Hauptleitung unterhält, sonst aber wegen der Polarisation nur wenig Ströme verbraucht. Die Spannungen des Ladungs- sowie des Elektrolysestromes können natürlich auch andere sein.

Palmaer.

Über einige Vestanaminerale, von M. WEIBULL. (*Geolog. Fören. Förhandl.* [Stockholm 1898] 20, 57—66.)

1. Über Vestanit, Pyrophyllit und Kaolin. 2. Krystalle von Manganapatit.

Palmaer.

Gediegenes Silber, Quecksilber, Amalgam, Zinnober aus der Grube Salk (Schweden), von H. SJÖGREN. (*Geolog. Fören. Förhandl.* [Stockholm 1898] 20, 21—26.)

Palmaer.

Über den sog. Vallerit, von J. PETRIN. (*Geolog. Fören. Förhandl.*
[Stockholm 1898] 20, 183—192.)

Der sog. Vallerit hat sich als ein Gemenge von Covellin Magnetkies, Hyorotalcit, Siderit, etwas Limonit und Spinell erwiesen. *Palmaer.*

Mineralogische Notizen, von M. WEIBULL. (*Geolog. Fören. Förhandl.*
[Stockholm 1898] 20, 50—56.)

4. Krystallisierter Albit von Nyberget, Dolarne. 5. Tafelförmiger Oligoklas von Nyberget. 6. Über Ransälit von Ransäter, Vermland. Dieses vermeintlich neue Mineral hat sich als Granat ent-
hüllt. 7. Notiz über die optischen und krystallographischen
Eigenschaften des Fluocerits. *Palmaer.*

Über einige Mineralverwachsungen, von A. G. HOYBOM. (*Bull. of
the Geolog. Inst. Upsala*, [3] 2, 433—453.)

„Vielleicht wird die unten gegebene Beschreibung einiger Ver-
wachsungen, trotz ihrer Lückenhaftigkeit, die Aufmerksamkeit mehr auf
derartigen Bildungen richten und so zu weiteren Studien hierüber einige
Anregung geben. Es scheint mir dies besonders mit Rücksicht darauf
wünschenswert, daß die Mineralverwachsungen in manchen Fällen Einblicke
in die Krystallisationsvorgänge gestalten, die auf andere Weiss nicht leicht
zu bekommen sind.“ Verf. beschreibt dann ausführlich 8 Fälle von Ver-
wachsungen; aus der Beschreibung kann jedoch kaum ein Auszug gegeben
werden. *Palmaer.*

**Über mechanische Störungen und chemische Umsetzungen in dem
Bänderthon Schwedens**, von P. J. HOLMSPIEC. (*Bull. of the
Geolog. Inst. Upsala* [3] 2, 412—432). *Palmaer.*

**Neue Verbindungen der Halogenverbindungen des Aluminiums mit
organischen Substanzen**, von M. KONOWALOFF (*J.*¹ [1898] 30,
12—22.)

Äthylenbromid bildet bei der Einwirkung auf die Lösung von Brom-
aluminium in Schwefelkohlenstoff eine krystallinische Masse, die nach der
Reinigung der Zusammensetzung $\text{AlBr}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2\text{CS}_2$ hat. Diese Verbindung
liefert bei Einwirkung auf organische Substanzen (z. B. auf Äthylbromid)
organische Schwefelverbindungen (z. B. in diesem Falle $\text{CO}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$).

B. Kuriloff.

¹ J = Journal der russischen, physico-chemischen Gesellschaft.

Über die Einwürfe gegen die chemische Theorie der Lösungen, von JAKOWKIN. (*J.* 30, 28—44.)

Die sogenannte «chemische» Theorie (Ref. *Z. anorg. Chem.* 18, 385) der Lösungen hat Einwürfe von TANATAR und anderen hervorgerufen, die der Verf. zu widerlegen sucht. Nach TANATAR wäre es sehr vorteilhaft, alle Gesetze der Lösungen nach dem Schema der Dissoziation der Hydrate: $A \cdot mH_2O \rightleftharpoons A + mH_2O$ abzuleiten. TANATAR wünscht eine Hydrattheorie, und ist mit der Theorie von JAKOWKIN nicht zufrieden; JAKOWKIN aber will eine derartige Theorie nicht entwickeln. „Meine Theorie“, sagt JAKOWKIN (Seite 43) „ist «chemische» genannt, da ich eine Reaktion, die nach dem Massenwirkungsgesetze verläuft, als eine echte chemische betrachte.“ (!)

B. Kuriloff.

Eine Bemerkung über die Phosphorsäuren, von S. TANATAR. (*J.* 30, 99—103.)

Es werden die Lösungs- event. Reaktionswärmen einiger Salze (z. B. $NaPO_3 + HCl$, $AgPO_3 + \frac{1}{3}H_2O + HCl$) angegeben. Der Verf. hat auch den Äthylester $C_2H_5PO_3$ als eine fette Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.230 erhalten.

B. Kuriloff.

Überuransäure und ihre Salze, von P. MELIKOFF und C. PISARZEWSKY. (*J.* 30, 103—105 Protokoll.)

Die Verf. betrachten die Überuransäure und ihre Salze als Additionsprodukte von UO_4 mit Superoxyden, z. B. $(Na_2O_2)_2UO_4 = UO_4 + 2Na_2O_2$ u. s. w.

B. Kuriloff.

Über die Schmelztemperaturerniedrigung der wässerigen Lösungen von Zinnchlorid, von A. AGAFONOFF. (*J.* 30, 127—128. Protokoll.)

Über Ammoniumsuperoxyd, von P. MELIKOFF und A. PISARZEWSKY. (*J.* 30, 214—217.)

Die Verf. haben Ammoniumsuperoxyd als eine dichte, fette Flüssigkeit durch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Ammoniak in ätherischer Lösung bei 20° erhalten. Diese Flüssigkeit bildet bei -40° (*J.* 30, 226) eine krystallinische Masse. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 + H_2O$.

B. Kuriloff.

Versuche über die Löslichkeit von Jod und Brom in den wässerigen Lösungen verschiedener Salze, von A. JAKOWKIN. (*J.* 30, 228—324 Protokoll.)

Über die Salze der Überwolfram-, Überbor- und Übertitansäuren, von P. MELIKOFF und PISARZEWSKY. (*J.* 30, 227—228 Protokoll.)

Es wurden die Verbindungen $Na_2O_2H_2O_2WO_4$, $K_2O_2H_2O_2WO_4$, $K_2O_2H_2O_2MoO_4$ (die beiden Letzteren sind explosiv), $Na_2O_2H_2O_2MoO_4$ (fette

Fl. zersetzt -10^0), $\text{NaBo}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (monoklin. Prismen), $\text{K}_2\text{O}_4\text{K}_2\text{O}_2\text{TiO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Bo}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}_2\text{TiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2\text{TiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{BaO}_2\text{TiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 kurz beschrieben. B. Kuriloff.

Über die Strukturisomeren in der anorganischen Chemie, von A. SABANEJEFF. (*J.* 30, 229 Protokoll.)

Über die Beziehung zwischen Reduktion, Elektrolyse und Einwirkung des Lichtes auf die Kohlensäure, von A. BACH. (*J.* 30, 297—302).

Die Bildung der Ameisensäure bei der Elektrolyse sehr verdünnter wässriger Lösungen hat noch N. BEKETOFF (*J.* [1894] 321) beobachtet. Nach dem Verf. kann man die Elektrolyse durch das Schema $3\text{H}_2\text{CO}_3 = 2\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ (die Bildung des Formaldehyds) darstellen. Dieselbe Reaktion giebt die Einwirkung des Lichtes (A. BACH, *Compt. Rend.* 116, 1145), wie auch die Reduktion der Kohlensäure durch Wasserstoff (Einwirkung des Palladiumwasserstoffes) wieder.¹ B. Kuriloff.

¹ Der Ref. bittet die Verf. von Abhandlungen, Dissertationen etc. (in russischer Sprache) an seine Adresse: B. B. KURILOFF, St. Petersburg Wassiliewsky Ostr., 10. Linie, 13, Gymnasium K. MAY, zu senden. Nur in diesem Falle ist es möglich, über sämtliche Publikationen zur rechten Zeit zu referieren.

Berichtigung.

Im Referat Bd. 19, S. 343: **Über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen** von A. SABANEJEFF ist der Anfang folgendermaßen richtig zu stellen: Der Verf. stellt, angeregt durch die Behauptung von HANTZSCH (*Lieb. Ann.* 292, 340), daß kein sicher beglaubigtes Beispiel für Strukturisomerie anorganischer Verbindungen bisher vorliege, das unterphosphorigsaure Hydroxylamin etc. Vergl. ferner A. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* 17, 480) und A. HANTZSCH (*Z. anorg. Chem.* 19, 106). Rosenheim.

Bücherschau.

Lehrbuch der anorganischen Chemie, von H. ERDMANN. XXVI und 756 Seiten mit 276 Abbildungen und 4 farbigen Tafeln. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1898. Preis geb. 18 M.)

Das reich und gut ausgestattete Buch erinnert beim ersten Aufschlagen an das früher so viel verbreitete Lehrbuch von GORUP-BESANEZ. Nicht nur, daß viele der sehr zahlreichen und guten Figuren dieselben geblieben sind, auch die sonstige äußere Einrichtung ist die nämliche. Aber auch inhaltlich, sowohl in der Umgrenzung des Stoffes, wie in der Art der Darstellung haben beide Bücher eine große Ähnlichkeit.

Der Referent hat dem alten, anorganischen GORUP-BESANEZ stets ein dankbares Andenken bewahrt, denn durch dessen Studium lernte er schon als Schüler die Chemie kennen und lieben. Er will sich deshalb bemühen, dem Buche auch im neuen Gewande zunächst seine besten Seiten abzugewinnen.

Der Autor war sichtlich und mit bestem Erfolge bemüht, das experimentelle Material auch der neuesten Entdeckungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie mit möglichster Vollständigkeit zusammenzutragen. Das ist dankbar anzuerkennen, und diese Thatsache verleiht dem Buche seinen Wert. Man könnte fast sagen, der Autor ist hier, geleitet durch eine ausgesprochene Vorliebe gerade für diese Dinge etwas zu weit gegangen, jedenfalls viel weiter, als es der sonstigen Umgrenzung des Stoffes entspricht (siehe z. B. Argon, Fig. 92). Der Autor hat es sich ferner angelegen sein lassen, die Anwendung der Chemie auf das tägliche Leben weitgehend zu berücksichtigen, und in dieser Hinsicht bietet er weit mehr, als man sonst in derartigen Lehrbüchern zu finden gewohnt ist. Zu rühmen ist auch die Anführung zahlreicher geschichtlicher und statistischer Daten.

Neben diesen starken Seiten besitzt das Buch nun aber leider auch eine ganze Anzahl schwacher. Zunächst erscheint es dem Referenten nicht glücklich, ein Lehrbuch der Chemie mit einer langatmigen Einleitung anzufangen, in die alle möglichen und unmöglichen Theorien und Gesetze hineingepropft werden, mit denen der Lernende doch nichts anzufangen weiß. Diese Dinge werden mit viel geringerer Mühe und mit viel mehr

Nutzen aufgenommen, wenn man sie da bringt, wo sie wirklich gebraucht werden. Geradezu komisch aber für ein Lehrbuch der Chemie wirken die ersten Seiten mit den Belehrungen über das römische und arabische Zahlensystem. Hätte der Verfasser hierfür einen kleinen Abschnitt über den kritischen Gebrauch von Decimalstellen geschrieben, so hätten seine Leser und er selbst etwas davon gehabt, man würde den Erfolg bei den Atomgewichtstafeln haben beobachten können. Was nun diese anbetrifft, so finden wir zwei derselben, eine bezogen auf $H=1$ und eine auf $O=1$. Die rationelle, bezogen auf $O=16$, welche bekanntlich von der durch die Berliner Chemische Gesellschaft eingesetzten Kommission einstimmig gewählt wurde, fehlt sonderbarer Weise.

Die hauptsächlichste und hervorstechendste Schwäche des Buches nun aber ist der Standpunkt, von dem aus der Verfasser seinen Stoff darstellt. Nach einer im Vorwort gebrauchten Wendung hätte man eine Darstellung auf rein wissenschaftlicher, moderner Grundlage erwarten dürfen. Die zahllosen Errungenschaften, welche die allgemeine Chemie während der letzten Jahrzehnte zu verzeichnen gehabt hat, hat ganze Lehrgebiete der anorganischen Chemie umgestaltet. Die Auffassung vom Wesen und Verhalten der zahlreichsten und schon deshalb wichtigsten anorganischen Substanzen, der Salze, ist eine von Grund aus andere geworden, hier haben sich die durchgreifendsten und deshalb interessantesten Gesetzmäßigkeiten ergeben, und deshalb durfte man erwarten, daß diese Verhältnisse nicht nur eine weitgehende und andauernde Berücksichtigung finden, sondern daß sie für die Darstellung eines zeitgemäßen Lehrbuches geradezu ein Hauptgegenstand sein müßten. Diese Erwartung aber wird so gründlich getäuscht, wie es nur irgend möglich ist. Zahlreiche Einzelheiten in der Darstellung zeigen denn auch, daß der Verfasser die Fortentwicklung dieses allgemeinen Teiles unserer Wissenschaft augenscheinlich nicht so eingehend verfolgt hat, wie es für den Verfasser eines modernen Lehrbuches der anorganischen Chemie erforderlich erscheint. Belege hierfür findet man schon in einer inzwischen von OSTWALD veröffentlichten Besprechung des Buches (*Zeitschr. phys. Chem.* 27, 381). Wie konnte aber weiter noch der Verfasser die geradezu unsinnigen Zahlen in sein Buch aufnehmen, die ALTSCHUL über die Gefrierpunkte verdünnter Schwefelsäuren veröffentlicht hat! Hierdurch verrät er, daß ihm einmal merkwürdigerweise die umfangreiche Litteratur über den Gegenstand unbekannt geblieben ist, weiter aber, was viel bedenklicher ist, daß ihm nicht aufgefallen ist, wie die ALTSCHUL'schen Zahlen allen Grundgesetzen über die Stöchiometrie der Lösungen ins Gesicht schlagen — und doch sind diese Gesetze die Grundlage der ganzen gegenwärtigen allgemeinen Chemie. Daß es sich hier übrigens nicht nur um eine Unachtsamkeit handelt, geht daraus hervor, daß aus den „Knicken“ der ALTSCHUL'schen Kurve in bekannter Weise „Hydrate“ der Schwefelsäure abgeleitet werden. Es ist nun aber zum Überdruß oft erörtert worden, was es mit solchen „Knicken“ und „Hy-

draten“, deren eines der Verfasser auch in der bekannten Salpetersäure von 64 % „zweifelloso“ sieht, für eine Bewandnis hat, so daß ihr Wiedervorkommen in dem besprochenen Buche sehr, sehr bedenklich macht.

F. W. Küster.

Anorganische Chemie, von IRA REMSEN. Nach der zweiten Auflage bearbeitet von KARL SEUBERT. XVIII und 786 Seiten mit 2 Tafeln und 14 Textabbildungen. (Tübingen 1899, H. LAUPP'sche Buchhandlung. Preis geh. 10 M; geb. 11 M.)

Während die 1890 erschienene erste deutsche Ausgabe des REMSEN'schen Lehrbuches eine wortgetreue Übersetzung der ersten Auflage des Originals war, hat sich der Herausgeber der zweiten deutschen Ausgabe nicht so streng an den Text des Originals gehalten, er hat vielmehr gewisse Änderungen vorgenommen, welche das Buch geeigneter machen sollten, als Leitfaden in den Vorlesungen über anorganische Chemie und für Repetitionen der Studierenden zu dienen. Der Umfang ist dadurch um ein Sechstel geringer geworden und die Anordnung des Stoffes noch konsequenter nach dem natürlichen System der Elemente erfolgt.

Die Thatsache, daß sich das vorliegende Buch als eine, wenn auch etwas freiere Bearbeitung eines zum erstenmale vor etwa 10 Jahren erschienenen Werkes darstellt, schliesst die Möglichkeit großer Überraschungen von vornherein aus. So tritt uns denn beim Durchblättern der Seiten der verarbeitete Stoff in üblicher Umgrenzung und üblicher Darstellung entgegen. Gerade wie in dem oben besprochenen „Erdmann“ macht den Anfang eine Einleitung, die hier zwar nur 23 Seiten umfaßt, aber nach Ansicht des Referenten doch besser ganz fortbliebe, indem die fraglichen Gesetze erst da zur Besprechung gelangten, wo sich ein Bedürfnis dafür aus den vorgetragenen Thatsachen ergibt. In der Einleitung sind die Gesetze tot, an der richtigen Stelle abgeleitet, beleben und vertiefen sie den Unterricht. An die Besprechung einiger der häufigsten Elemente — Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Schwefel, Stickstoff, Phosphor und Kohlenstoff — und ihrer wichtigsten Verbindungen, wobei zugleich Gelegenheit geboten ist, auf die wesentlichsten allgemeinen Anschauungen und Begriffe einzugehen, schließt sich die streng systematische Behandlung des Gegenstandes. Jeder Gruppe ist eine Tabelle vorausgeschickt, welche wichtige Eigenschaften der ihr angehörenden Elemente zusammenstellt und so leicht überblicken läßt. Die im Buche benutzten Atomgewichte sind auf Sauerstoff gleich 16 bezogen, was im Hinblick auf den vom Herausgeber früher so energisch verfochtenen Standpunkt ganz besonders zu begrüßen ist.

Wie schon der äußere Umfang des Werkes erwarten läßt, wird dem Leser das thatsächliche Material der anorganischen Chemie in großer Vollständigkeit übermittelt, jedenfalls sehr viel vollständiger, als man es von einem „Leitfaden in den Vorlesungen und Repetitorium“ erwarten kann. Auch sind die Entdeckungen der jüngsten Zeit bis zur Gegenwart

sorgfältig nachgetragen. Leider ist die Zahl der Abbildungen im Text eine sehr bescheidene. Noch schmerzlicher aber vermißt der Referent etwas Anderes: den Einfluß der „modernen Theorien“ auf die Darstellung des Stoffes. Zwar finden sich diese Theorien in einigen kleinen Kapiteln in aller Kürze dargestellt und ihre Nützlichkeit, ihre Notwendigkeit ist sachgemäß betont — aber bis zu einer konsequenten Anwendung dieser Lehren zur Deutung der Thatsachen, bis zu einem Einfluß dieser Theorien auf die ganze Darstellung ist es nicht gekommen.

Versehen von Belang sind dem Referenten kaum aufgefallen. Bei der Besprechung der Elektrolyse auf S. 212 ist die Angabe bezüglich des Eisenchlorids nicht den Thatsachen entsprechend: das Eisen scheidet sich nicht mit einem Äquivalentgewicht von 18.58 ab, vielmehr ist der Vorgang wesentlich der, daß die Ferriionen zunächst in Ferroionen übergehen, ohne daß eine Abscheidung erfolgt, dann fällt Eisen mit dem Äquivalentgewicht 27.80 aus, der jedoch nicht zur Beobachtung gelangt, weil der Strom vorherrschend durch Entladung der Wasserstoffionen geleitet wird. Analog wird auch die Abscheidung der Mercurionen kompliziert.

Die Darstellung des Temperatureinflusses auf die Löslichkeit des Natriumsulfates ist nicht zutreffend: ein in fast allen Lehr- und Handbüchern wiederkehrendes Versehen.

Die Ausstattung des Buches in Bezug auf Papier und Drucklegung ist eine sehr gute und sorgfältige.

F. W. Küster.

Die Luft und die Methoden der Hygrometrie, von A. und H. WOLFERT.

XXII und 388 Seiten, mit 108 Abbildungen im Text. (Berlin C, W. und S. Loewenthal, 1899. Preis 10 M.)

Das vorliegende Buch bildet den 2. Band des in 4. Auflage erscheinenden Werkes Theorie und Praxis der Ventilation und Heizung. Wenn es seiner ganzen Anlage nach auch mehr für Techniker und Mediziner, als für den wissenschaftlich durchgebildeten Chemiker bestimmt ist, so wird es doch jedem, der sich mit der Luft als Analytiker, Hygieniker oder Ingenieur zu beschäftigen hat, ein ausführlicher und zuverlässiger Berater sein. Die Ausstattung des Buches ist in jeder Hinsicht eine gute, besonders vorteilhaft aber zeichnet es sich durch zahlreiche, treffliche Abbildungen aus.

F. W. Küster.

Traité élémentaire de mécanique chimique fondée sur la thermodynamique, par P. DUHEM. Tome III. 380 Seiten. (Paris, A. HERMANN, 1898. Preis 12 Fr.)

Der vorliegende 3. Band des berühmten Werkes behandelt in Buch VI (Seite 1—115) die homogenen Gemische und in Buch VII (Seite 117—374) die Lösungen.

F. W. Küster.

Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse durch Gewichtsanalyse, einschliesslich der Elektroanalyse, von G. VORMANN. II und 57 Seiten, mit 12 Abbildungen im Text. (Leipzig und Wien, FR. DEUTSCHE, 1898. Preis 1.25 M.)

Das vorliegende Büchlein ist speziell zum Gebrauch im analytischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Wien bestimmt. Es enthält eine Auswahl von Bestimmungs- und Trennungsmethoden der wichtigsten Elemente in üblicher Darstellung. Die erfahrungsgemäss so notwendige Anleitung zur Zahlenkritik beim Berechnen der Analysen fehlt leider, dafür rechnet aber der Autor die prozentische Zusammensetzung aller gewogenen Substanzen konsequent bis auf vier Dezimalstellen aus, auch wenn die der Berechnung zu Grunde liegenden Zahlen nur mit einer Genauigkeit von einer Dezimale bekannt sind. Ein unausrottbarer Verstoss!

F. W. Küster.

Neue gasometrische Methoden und Apparate, von O. BLEIER. 321 Seiten mit 138 Abbildungen im Text. (Wien, SPIELHAGEN & SCHURICH. Preis 7 M.)

Der Verf. hatte zunächst den Plan, ein vollständiges Lehrbuch der Gasometrie zu schreiben. Äussere Verhältnisse zwangen ihn aber bald, sich weiterhin auf die Beschreibung neuer, von ihm selbst erdachter und erprobter Methoden und Apparate zu beschränken, schliesslich fehlte ihm sogar die Zeit, manches von dem Erdachten und Beschriebenen überhaupt zu erproben. Unter Berücksichtigung dieser Umstände muß das Buch also beurteilt werden, das sicher jedem, der sich eingehender mit gasometrischen Messungen zu beschäftigen hat, eine reiche Fundgrube sinnreicher Ideen und gut erdachter Methoden und Apparate sein wird. Die zahlreichen Abbildungen sind klar und leicht verständlich gezeichnet.

F. W. Küster.

Über die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten, von W. HERZ. (64 Seiten. Preis 2 M.)

Das vorliegende Werkchen bildet das 7. und 8. Heft des III. Bandes der bei F. ENKE in Stuttgart erscheinenden „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.“ Es ist eine schwierige, mühsame und wenig lohnende Aufgabe, die wichtigsten Thatsachen eines so umfangreichen Gebietes in vier Druckbogen hineinzuzwängen, der Autor, der dieser Aufgabe gewachsen sein soll, muß schon einen sehr gediegenen Überblick über den zu verarbeitenden Stoff haben, um in Auswahl und Beschränkung das Richtige zu treffen. Sonst wird leicht weniger Wichtiges einen verhältnismässig all zu breiten Raum einnehmen, Wesentliches aber ganz fortbleiben.

In der Definition der „kolligativen Eigenschaften“ war der Verf. nicht glücklich (Seite 234) und die Angaben über die thermochemischen Beziehungen der Salzbildung in wässriger Lösung (Seite 240) sind nicht zutreffend.

F. W. Küster.

Practical Dictionary of Electrical Engineering and Chemistry in German, English and Spanish. By P. HEYNE. Vol. II. English-spanisch-german. 209 Seiten. (Dresden, G. KÜHTMANN. Preis geb. 4.80 M.)

Der vorliegende II. Band des Wörterbuches der Elektrotechnik und Chemie dürfte einem dringenden Bedürfnis abhelfen. Wie oft stößt man bei der Lektüre chemischer Abhandlungen in englischen Zeitschriften auf Ausdrücke, die man in den größten, von Philologen verfaßten Handwörterbüchern vergebens nachschlägt, so daß man schließlich auf das Raten aus dem Zusammenhange angewiesen ist. Das vorliegende, handliche, von einem Fachmann verfaßte Wörterbuch der elektrotechnischen und chemischen Kunstausdrücke hingegen dürfte uns kaum jemals im Stich lassen. Es ist für Jedermann unentbehrlich, der die englische Fachlitteratur zu studieren veranlaßt ist.

F. W. Küster.

GRAHAM-OTTO's ausführliches Lehrbuch der Chemie, I. Band, 3. Abteilung.
2. Hälfte, herausgegeben von H. LANDOLT. Seite 505—890.
(Braunschweig, FR. VIEWEG & SOHN, 1898. Preis 8 M.)

Die vorliegenden Bogen schließen die 3. Abteilung des I. Bandes, und damit diesen selbst ab. Der „GRAHAM-OTTO“ ist zu bekannt, als daß es erforderlich erschiene, über das Buch im Allgemeinen Näheres anzuführen. Es sind in dieser letzten Lieferung bearbeitet:

Kapitel 4. Schmelzpunkt von W. MARCKWALD.

Kapitel 5. Siedepunkt von Demselben.

Kapitel 6. Lichtbrechung von E. RIMBACH.

Kapitel 7. Spektren von G. und H. KRÜSS.

Kapitel 8. Optische Drehung von H. LANDOLT.

Kapitel 9. Elektromagnetische Drehung von O. SCHÖNROCK.

In dem Buche findet sich eine ganz ungeheure Menge thatsächlichen Materials zusammengetragen, und für die Zuverlässigkeit der Zusammenstellungen bürgen die Namen der Bearbeiter. Es muß auch noch besonders hervorgehoben werden, daß die Litteratur bis in die jüngste Gegenwart hinein berücksichtigt worden ist, was ja von ganz besonderer Wichtigkeit ist.

F. W. Küster.

Archiv für wissenschaftliche Photographie. Unter Mitwirkung der Herren (29 Namen) herausgegeben von W. E. ENGLISCH. Jährlich 12 zwanglose Hefte. (Halle, W. KNAPP. Preis vierteljährlich 4 M., einzelne Hefte 1.50 M.)

Die leidige Zersplitterung in der Litteratur geht immer weiter. Jedes kleine und kleinste Gebiet muß seine eigene Zeitschrift haben: Zeitschrift für komprimierte Gase, Zeitschrift für Acetylenbeleuchtung u. s. w. Was ist die Folge davon? Wertvolle Arbeiten, die allgemeines Interesse erweckt haben würden, verschwinden in wenig, nur von einigen Spezialisten gelesenen Zeitschriften. Denn wer kann sich die Unzahl dieser alle halten, und wer hat Gelegenheit, dieselben in Bibliotheken oder dergl. regelmäßig einzusehen? Und wie wird die Litteratur durch diese vielen, wenig verbreiteten Spezialzeitschriften verteuert! Denn diese kleinen Zeitschriften müssen wegen der kleinen Auflage teuer sein! Und mit den Zeitschriften spezialisieren sich auch die Mitarbeiter, die Forscher, zum Schaden der Wissenschaft. Andererseits ist es natürlich wieder nicht in Abrede zu stellen, daß es große Vorzüge bietet, die ein Spezialgebiet betreffenden Arbeiten alle in einer Zeitschrift teils im Original, teils in Referaten vereinigt zu finden. Aber die Gefahr ist doch groß, daß bei immer weiter vorschreitender Spezialisierung der Zeitschriften die Vorteile von den Nachteilen übertroffen werden!

Das vorliegende, gut ausgestattete 1. Heft der neuen Zeitschrift bringt auf 32 Seiten drei Originalarbeiten und eine Anzahl von Referaten. Die Liste der Mitarbeiter weist viele Namen von gutem Klange auf.

F. W. Küster.

Die Gewinnung des Goldes, Vortrag, gehalten in der Generalversammlung des nassauischen Vereins für Naturkunde, von Dr. L. GRÜNHUT. (Wiesbaden 1898.)

Das äußerst anziehend geschriebene Büchlein behandelt in eingehender Weise die verschiedenen Vorkommnisse des Goldes der Erde, ihren Abbau und die Gewinnung des Goldes. Die kleine, fleißig gearbeitete Schrift wird gewiß allseitige Anerkennung finden.

Richard Lorenz.

Die metallischen Legierungen und die Amalgame. Aluminium. Nickel. Die Edelmetalle und deren Nachahmungen. Bronze. Messing. Münzen und Medaillen. Löten. Von I. GIESSI, Ingenieur.

XVI und 431 Seiten mit 15 Figuren im Text. (Mailand, ULRICO HOEPLI, 1898.)

Das Erscheinen eines Buches, welches die gar wenig entwickelte, italienisch-chemische Litteratur zu vermehren sucht, ist stets mit Freude zu begrüßen. um so mehr, wenn das Buch viel Lobenswertes enthält. Verf. bespricht in demselben knapp, aber klar und ziemlich vollständig die wichtigsten Legierungen, welche zur Zeit in der Industrie Anwendung finden, und teilt von jeder,

soweit sie bekannt sind, die mechanischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften mit, indem er meist von jeder Notiz das Citat angiebt. Obschon Verf. seinem Buche einen praktischen Charakter zu geben bestrebt war, so hat er doch auch versucht, in einem ersten Kapitel (52 Seiten) die Legierung von dem allgemeinen Standpunkt aus zu betrachten. Nach der Ansicht des Ref. aber hat Verf. diesen ersten Teil seiner Arbeit nicht so gut zu lösen vermocht, wie den anderen. Statt die angeführten allgemeinen Thatsachen und die von den verschiedenen Forschern gezogenen theoretischen Schlussfolgerungen auf Grund der modernen Theorien der Lösungen und des chemischen Gleichgewichts kritisch zu beleuchten, hat sich der Verf. begnügt, die verschiedenen Angaben so wie er sie fand zu geben. Infolgedessen findet man speziell in diesem ersten Kapitel und auch hier und da in dem Buche manche widersprechenden Angaben, welche unbefangenen Lesern gewiß das Studium des Gegenstandes nicht gerade erleichtern.

So sagt er z. B. auf Seite 6 und 7 richtig, daß die Legierungen im allgemeinen als Mischungen zweier oder mehrerer Körper zu betrachten sind, so wie die Salzmischungen und die Salzlösungen, und daß die Schmelztemperaturkurve den Löslichkeitskurven entspricht; daraus folgert er, wieder ganz richtig, daß, wenn die Kurve der Schmelztemperaturen der Legierungen zweier Metalle nur aus zwei Teilen besteht, keine Verbindung zwischen beiden Körpern stattfindet, nur wenn die Kurve dagegen stetig verläuft, daß man mit einer isomorphen Mischung zu thun hat.

Auf Seite 9 aber giebt er unter anderem an, daß die Erniedrigung des Schmelzpunktes des Bleis durch Zinn und Silber eine Thatsache ist, welche für das Vorhandensein von chemischen Verbindungen in den Legierungen spricht. Die Unrichtigkeit dieser Auffassung ist evident und die auf Seite 61 angegebene Schmelztemperaturkurve der Blei-Zinnlegierungen spricht deutlich dagegen. In ähnlicher Weise widerspricht das, was der Verf. auf Seite 56 von den Antimon-Bleilegierungen sagt, dem auf Seite 7 Gesagten und ist außerdem mit der Figur auf Seite 55 nicht im Einklang. Ebenso ist das auf Seite 49 und 50 geschilderte Erstarren der Legierungen nicht ganz richtig gedeutet, wie der Verf. aus dem ersten Bande des OSTWALD'schen Handbuches der allgemeinen Chemie leicht ersehen kann.

Unter den auf Seite 9 gegebenen Gründen, welche für das Vorhandensein chemischer Verbindungen in den Legierungen sprechen sollten, sind manche bedeutungslos, wie z. B. die Beobachtung, daß das Kupfer sich in geschmolzenem Zinn, das Silber in geschmolzenem Blei auflöst, d. h. bei Temperaturen, die weit niedriger sind als die Schmelztemperaturen des Kupfers und des Silbers.

Aber obschon das Buch nach dem Ref. in chemischer Hinsicht viel genauer sein könnte, so ist doch der allgemeine Eindruck, den man von der Lektüre behält, gut und die Sorgfalt, die der Verf. dazu verwendet hat, auffrichtig zu loben.

Zahlreiche Tabellen machen ferner das Buch wertvoll und vier Register erleichtern das Nachschlagen derselben ungemein. Die französische und die englische Litteratur sind berücksichtigt worden, die deutsche nur unvollständig und aus zweiter Hand.

Die Ausstattung des Buches ist sehr schön, elegant und sauber und nur durch das beigegefügte Bücherverzeichnis des Verlegers verdorben. *Miolati.*

- Herz, W., Über die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten 77.
- Heyne, P., Practical Dictionary of Electrical Engineering and Chemistry in German, English and Spanish 78.
- Holmspisc, P. J., Über mechanische Störungen u. chemische Umsetzungen in dem Bänderthon Schwedens 70.
- Hoybom, A. G., Über einige Mineralverwachsungen 70.
- Jakowkin, Über die Einwürfe gegen die chemische Theorie der Lösungen 71.
- Jakowkin, A., Versuche über die Löslichkeit von Jod und Brom in den wässerigen Lösungen verschiedener Salze 71.
- Jorsling, S., Über die Spektren des Praseodidiums 68.
- Konowaloff, M., Neue Verbindungen der Halogenverbindungen des Aluminiums mit organischen Substanzen 70.
- Krügel, C., s. Ladenburg, A.
- Kullyron, C., Die Einwirkung der Nicht-Elektrolyte auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Saponifikation von Äthylacetat 66.
- Ladenburg, A. und Krügel, C., Über die spezifischen Gewichte der flüssigen Luft und einiger anderer flüssiger Gase 56.
- Landolt, H., Graham-Ottos ausführliches Lehrbuch der Chemie 78.
- Lucchesi, A., s. Antony, U.
- Maillard, L., Die Bedeutung der Ionisation für die Giftwirkung der Metallsalze; Kupfersulfat und Penicillium glaucum 55.
- Marboudin, F., Pecaul, A. und Boussy, M., Über die Absorption kleiner Mengen von Kohlendioxyd, welche in grossen Gasvolumen enthalten sind 55.
- Melikoff, P. und Pisarzewsky, C., Überuransäure und ihre Salze 71.
- Über Ammoniumsuperoxyd 71.
- Über die Salze der Überwolfram-, Überbor- und Übertitansäuren 71.
- Mondolfo, G. H., s. Antony, U.
- Mylius, F. u. Dietz, R., Reine Platinmetalle im Handel 52.
- Passon, M., Über die Zuverlässigkeit der Böttcherschen Methode zur Untersuchung der Thomasmehle auf citratlösliche Phosphorsäure 55.
- Pecaul, A., s. Marboudin, F.
- Petrén, J., Über Platinäthylseleninverbindungen 62.
- Petrin, J., Über den sog. Vallerit 70.
- Pisarzewsky, C., s. Melikoff, P.
- Prussia, L., Untersuchungen über das Quecksilbercyanid 59.
- Ramsay, W., Über die neuerdings entdeckten Gase und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz 50.
- Rebuffat, O., Studien über die Konstitution der hydraulischen Cemente 61.
- Remsen, Ira, Anorganische Chemie 75.
- Sabanejeff, A., Über die Strukturisomeren in der anorganischen Chemie 72.
- Schaum, Karl, Über Konzentrationsketten mit unangreifbaren Elektroden 53.
- Schneider, R., Über das Wismutoxydul 53.
- Sjögren, H., Über die Bildungsweise des Manganosites und des Periklas bei Långban und Nordmarken 69.
- Gediegenes Silber, Quecksilber, Amalgam, Zinnober aus der Grube Salk (Schweden) 69.
- Tanatar, S., Eine Bemerkung über die Phosphorsäuren 71.
- Thomsen, Julius, Ein Transformator für elektrische Ströme 69.
- Vortmann, G., Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse durch Gewichtsanalyse 77.
- Weibull, M., Mineralogische Notizen 70.
- Über einige Vestanaminerale 69.
- Weil, Th., s. Erlwein, G.
- Wiede, O. F., Über weitere Salze der Überchromsäure 51.
- Wolpert, A. und H., Die Luft und die Methoden der Hygrometrie 78.
- Zelinsky, N., Über Reduktionsvorgänge in Gegenwart von Palladium 53.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- M. Vèzes, Die Verflüchtigung des Osmiums als OsO_4 im Luft- oder Sauerstoffstrom. (15. Februar 1899.)
- O. N. Heidenreich, Über die Bestimmung des Schwefels in Kies bei Gegenwart von Eisen. (18. Februar 1899.)
- R. Dietz, Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums. (22. Febr. 1899.)
- M. C. Harding, Verhältnis einiger Salzlösungen gegen eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds. (26. Februar 1899.)

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz in Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein größerer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern in deutscher Sprache einlaufen, wird in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen andern Abhandlungen erhalten die Herren Autoren auf Wunsch Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Str. 1

zu schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besonderen diejenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittelung der Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreißig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Um eine möglichst vollständige und schnelle Berichterstattung zu erreichen, wird um gefl. Einsendung aller Bücher, **Sonder-Absüge, Dissertationen, Monographien** u. s. w. aus dem Gebiete der anorganischen Chemie gleich nach Erscheinen unter der Adresse

Professor Dr. F. W. Küster, Breslau, Königsplatz 3 b.

ersucht.

Dr. Heinr. König & Co.

Leipzig-Plagwitz

Chemische Fabrik

empfehlen als Specialität:

Chemisch reine organische und anorganische Präparate

und übernehmen auf Wunsch

die Darstellung neuer Präparate.

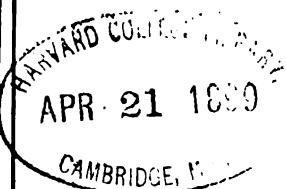
Complete Einrichtung ganzer Laboratorien.

Alleinige Vertreter für die Vereinigten Staaten:

Richards & Co. Limited, New York und Chicago

 Hierzu eine Beilage von Dr. L. C. Marquart in Beuel-Bonn.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. OLVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JØRGENSEN-
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-
Göttingen, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS
ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover,
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,
A. WERNER-Zürich, O. WINKLER-Freiburg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**
in Zürich in Breslau.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

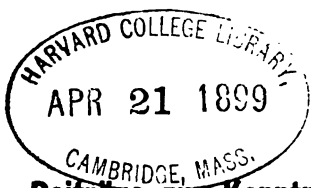
Ausgegeben am 1. April 1899. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von
verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Heftes M. 3.—.

Inhalt.

	Seite
Christian Deichler, Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismutsuperoxyde	81
F. A. Gooch u. Martha Austin, Die Zusammensetzung des Ammonium-magnesiumphosphats der Analyse	121
Referate	137
Italienische Referate	179

Alphabetisches Inhaltsverzeichnis der Referate.

- Alfa, J., s. Weinland, R. F.
- Allen, E. T., Vorkommen von metallischem Eisen in den Kohledistrikten von Missouri 178.
- Alvisi, U., s. Paternò, E.
- Alvisi, U., Neue Versuche über die Bildung des roten Quecksilbersulfids auf nassem Wege 184.
- Amort, E., s. Partheil, A.
- Anderlini, F., s. Nasini, R.
- Baker, Brereton, Das Trocknen von Ammoniak und Chlorwasserstoffgas 162.
- Bamberger, Eug., Über Naphthol-quecksilberverbindungen 152.
- Bamberger, Heinrich, Bildung von metallischem Natrium aus Natrium-superoxyd 145.
- Beanes, Edward, Notiz über Ozon-Generatoren 169.
- Blackmore, Henry S., Binäre Aluminiumverbindungen und ihre Reduktion auf chemischem und elektrischem Wege. Übersicht über die Metallurgie des Natriums 155.
- Blount, Bertram, s. Stanger, Harry.
- Bradburn, J. A., Die Ammoniaksoda-fabrikation und der Sodahandel der Vereinigten Staaten 145.
- Bredig, G. u. Haber, F., Über Zerstäubung von Metallkathoden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom 148.
- Bullier, L. U., Studien über die Anwendung des Acetylengases bei der Beleuchtung 156.
- Bullheimer, Friedrich, Über Kupfer-Alkali-Glycerinverbindungen 146.
- Über Silberplumbit 147.
- Bunte, H., Über die neuere Entwicklung der Flammenbeleuchtung 142.
- Cabot, Godfrey L., Die Löslichkeit von Kalk in Gegenwart von Natrium- und Kaliumchlorid bei verschiedenen Temperaturen 149.
- Canzoneri, F., Über einige Cadmiumverbindungen 182.
- Carulla, F. J. R., Die Wiedergewinnung des Schwefels aus Schwefelwasserstoff 170.
- Castoro, N., Über das Molekulargewicht einiger anorganischer Salze 180.
- Cavazzi, A., Über die Anwendung des Eisenaalauns bei der Trennung des Jods von Chlor und Brom 182.
- Kalorimetrische Versuche über das weisse und gelbe Pyrit 183.
- Caven, R. M., Einige Eigenschaften gewisser Metallphosphate 164.
- Clowes, Prof. Frank, Apparat zum Sammeln von Gasen, die in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel gelöst sind 142.
- Die Explosibilität des flüssigen Acetylens 156.
- Clyers, J. E. u. Braun, F., Die Zersetzung d. Silbersalze durch Druck 147.
- Conroy, James T., Die Zusammensetzung und Löslichkeit von Natriumferrocyanid 145.
- Einige weitere Versuche über die Darstellung von Cyaniden 158.
- Dewar, Jaures, Notiz über die Verflüssigung von Wasserstoff und Helium 148.
- Duboin, André, Die blauen Gläser, welche Chromoxyd als basischen Bestandteil enthalten 172.
- Eckelt, J. L. C., Tabelle über den Gehalt einer wässrigen Flußsäurelösung an HFl und dem spez. Gewicht 176.
- Engler, C. u. Weissberg, J., Über Aktivierung des Sauerstoffs 165. 166.
- Evans, William T., siehe Shenstone, William Ashwell.
- Fairley, T., Die technische Darstellung des Ammonitrats durch doppelte Umsetzung 163.



Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismutsuperoxyde.

Von

CHRISTIAN DEICHLER.

Einleitung.

Schon im Jahre 1818 wurden von BRANDES und BUCHHOLZ Oxyde des Wismuts gefunden, die mehr Sauerstoff enthalten als das gewöhnliche Trioxyd, anfangs ohne eine bestimmte Formel für sie in Anspruch zu nehmen, bald jedoch wurden von verschiedenen Forschern eingehende Arbeiten unter Angabe der Formeln und Darstellungsweisen veröffentlicht. Merkwürdigerweise ergab fast jede Arbeit andere Resultate und jede folgende vergrößerte die Verwirrung und die Schwierigkeit, ein klares Urteil über die Zahl der vorhandenen Oxyde, ihre Zusammensetzung und Darstellungsweisen zu gewinnen. Infolgedessen findet man in den Lehrbüchern eine Fülle sich oft direkt widersprechender Angaben über diesen Gegenstand vereinigt. So sind nicht allein Bi_2O_4 und Bi_2O_5 , sowie deren Mono- und Dihydrate wie $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben worden, sondern auch die Zwischenglieder, wie Bi_4O_7 und Bi_4O_9 teils wasserfrei, teils in Verbindung mit Wasser. Indessen war auch nicht ein einziges aller dieser Oxyde völlig unbestritten, am meisten teilten sich die Meinungen über die Existenz von $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{HBiO}_3)$, der sogenannten Wismutsäure, die manche als solche, andere nur in der Form ihrer Alkalisalze, andere überhaupt nicht erhalten konnten, und alle diese Produkte im Großen und Ganzen nach derselben Darstellungsweise. Als ein Mangel aller dieser Arbeiten muß es bezeichnet werden, daß einmal die Bedingungen, unter denen bestimmte Körper entstanden, entweder nicht genau angegeben sind, oder nicht genau eingehalten wurden; sodann waren in allen Fällen

die Analysen nicht einwandfrei, indem stets der Sauerstoff aus der Differenz berechnet wurde und die Formeln oft auf Grund einer Kali- und Wismutbestimmung allein aufgestellt waren.

Diese Angaben unter Ausführung genauer Analysen speziell von Sauerstoffbestimmungen nachzuprüfen und richtig zu stellen, hatte ich mir ursprünglich zur Aufgabe gestellt und bereits eine Reihe von Resultaten erzielt, als ich die in den Lehrbüchern (außer im GMELIN-KRAUT) noch nicht enthaltene Arbeit von MOHRAT und LORCH¹ kennen lernte, die in äußerst sorgfältiger und genauer Weise bereits dasselbe Ziel verfolgt hatte. LORCH prüfte die Angaben der Litteratur unter Ausführung genauer Sauerstoffbestimmungen nach und untersuchte speziell die Angaben über die Wismutsäure, resp. deren Salze. In der That zeigte es sich, daß in weit aus den meisten Fällen, die nachgeprüft wurden, der Sauerstoffgehalt bedeutend niedriger war, als es sich aus dem Rest ergeben und daß die untersuchten Körper nicht alles Wismut in pentavalentem Zustand enthalten. Da jedoch LORCH die Darstellung und kritische Untersuchung nicht aller der als Wismutsäure beschriebenen Körper ausgeführt, auch die Nachprüfung der Darstellungsmethoden von Wismuttetroxyd unterlassen hat, außerdem schließlich auf elektrochemischem Wege überhaupt keine Resultate zu verzeichnen hatte, trotzdem auf diesem Wege schon einige Superoxyde, teils als Tetroxyd, teils als Wismutsäure beschrieben waren, so erschien die Fortsetzung der Untersuchungen, speziell nach dieser Richtung hin, doch nicht aussichtslos.

Da LORCH in seiner Arbeit bereits eine ziemlich vollständige, chronologische Zusammenstellung der Litteratur gegeben hat, so sei dies hier unterlassen, an Stelle dessen soll eine kritische Beleuchtung der verschiedenen Arbeiten und der gewonnenen Resultate vorgenommen und besonders mit den Ergebnissen LORCH's verglichen werden; dabei sei gleichzeitig darauf hingewiesen, welche Angaben noch speziell der Nachprüfung bedürfen.

¹ LORCH, Inaugural-Dissertation (München 1893).

Kritische Übersicht der Litteratur.

1. Über die Wismutsäure.

Dieser Körper, der das Monohydrat des Pentoxyds, also die Metawismutsäure, darstellt, hat stets von allen Superoxyden des Wismuts das größte Interesse in Anspruch genommen und auch die eingehendste Bearbeitung gefunden, ist aber sowohl in Bezug auf seine Existenz überhaupt — in freiem Zustande — stets der Streitpunkt aller Forscher gewesen.

Die von den meisten Autoren angegebene Darstellungsweise ist kurz die, in eine Suspension von Wismutoxydhydrat oder Wismutoxyd oder auch Wismutsubnitrat in Kalilauge verschiedener Konzentration und Temperatur Chlor einzuleiten. Die Resultate weisen indessen einen großen Mangel an Übereinstimmung auf. Der Erste, welcher einen Körper der Formel HBiO_3 beschrieben hat, war ARPPE.¹ Er hatte diese Verbindung erhalten, indem er in eine sehr konz. Kalilauge, in der Wismuttrioxyd suspendiert war, unter fortwährendem Kochen einen raschen Chlorstrom leitete. Es ist aber weder das Verhältnis des Oxyds zum Kali, noch die Dauer der Einwirkung angegeben. Das Reaktionsprodukt war ein rotes, schweres Pulver, das der Hauptsache nach aus Wismutsäure $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bestehen soll, mit Beimengungen von Kali und niederen Oxydationsstufen des Wismuts.

Durch Digerieren mit heißem Wasser sei das Kali, mit verdünnter Salpetersäure auch die anderen Verunreinigungen entfernbar. BERZELIUS beschreibt in seinem Lehrbuch die ARPPE'sche Darstellungsmethode der Wismutsäure und vervollständigt dessen Angaben noch dahin, daß der Alkaligehalt auch durch wochenlang fortgesetztes Waschen mit heißem Wasser aus dem roten Körper nicht entfernt werden konnte und daß das Waschen nicht mit verdünnter, sondern so starker Salpetersäure ausgeführt werden müsse, daß Wismuttrioxyd sich darin leicht löst. Man sieht also schon hier, daß nicht einmal die Originalbeschreibung völlig korrekt ist.

Auch ein Salz beschreibt ARPPE noch, wie er meint, ein in Alkali lösliches Kaliumbismutat, das sich beim Kochen der Wismutsäure mit starker Kalilauge bildet und aus dieser beim Erkalten ausfällt. Er giebt jedoch keine analytischen Daten dafür und wie

¹ Pogg. Ann. 64, 287.

im speziellen Teil dieser Abhandlung gezeigt ist, erwies sich diese Angabe ARPPE's als unrichtig.

HEINTZ¹ erhielt mit Kalilauge verschiedener Konzentration bei einer Temperatur von 50—60° verschiedene Körper; benutzte er in dessen eine den Angaben ARPPE's entsprechende Lauge, so erhielt er ebenfalls einen roten Körper, aus dem es ihm freilich nicht gelang, alles Kali zu entfernen, berechnete er jedoch sein Produkt kali- und wasserfrei, so entsprach es auch der Formel Bi_2O_5 . Wengleich seine Angaben vielfach mit denen ARPPE's nicht im Einklang stehen, so läßt doch die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen (verschiedene Temperatur) die Möglichkeit für eine befriedigende Erklärung der Widersprüche offen. Sehr eingehend hat sich ferner mit der Darstellung dieses Körpers beschäftigt P. MUIR.² Derselbe erhielt schon 1876 auf dem von ARPPE angegebenen Wege die Wismutsäure und einige Jahre später vervollständigte er diese Angaben noch und gab genaue Anleitung, sowohl zur Darstellung der Säure, wie auch des Wismutpentoxyds und -tetroxyds aus derselben. Salze der Säure vermochte er jedoch auf keine Weise zu erhalten. Nach den Anweisungen MUIR's hat schließlic van SCHERPENBERG³ die Wismutsäure mit Erfolg dargestellt. Diesen Angaben positiven Resultats stehen aber ebenso viele negative entgegen, nach denen auf demselben Wege versucht wurde, die Säure zu erhalten, aber ohne Erfolg. Von diesen ist zu nennen SCHRADER,⁴ der nur bis zu Körpern mit 4.4%, aktivem Sauerstoff gelangte, während HBiO_3 6.2% Sauerstoff erfordert, trotzdem er eine den Angaben ARPPE's entsprechende Konzentration und Temperatur der Lauge anwandte. MUIR⁵ giebt aber an, daß sich die Säure nur bei sehr großem Überschufs an Lauge bilde und wenn auch SCHRADER bei seinen günstigsten Resultaten schon einen ziemlich bedeutenden — 6 fachen — Überschufs anwandte, so scheint derselbe doch zur Erzielung der sauerstoffreichsten Verbindung nicht ausreichend gewesen zu sein. Es sei daher schon hier auf die Möglichkeit einer wesentlichen Verschiedenheit der Versuchsbedingungen hingewiesen. Ferner konnten

¹ *Pogg. Ann.* 63, 55 und 559.

² *Journ. Chem. Soc.* 1876/77, 128; ebendasselbst 1881, 22.

³ Inaugural-Dissertation (Erlangen 1889) und *Mitt. Pharm. Institut Erlangen* 1889.

⁴ Inaugural-Dissertation (Göttingen 1861).

⁵ l. c.

HOFMANN und GEUTHER¹ keine Wismutsäure erzielen, da ihr Produkt nicht kalifrei erhältlich war, doch nahmen sie darin alles Wismut als fünfwertig an und berechneten dafür eine Formel $\text{KBiO}_3 + 6\text{Bi}_2\text{O}_3$ und allgemein $x\text{KBiO}_3 + y\text{Bi}_2\text{O}_3$, je nach der Konzentration der Lauge. Diese angebliche Verbindung ist indessen schon von MUIR angezweifelt worden. Wie schon erwähnt, haben alle diese Arbeiten pro et contra den Mangel ungenügender analytischer Daten zur Feststellung einer Formel, da bei allen der Sauerstoff aus dem Rest berechnet wurde. Eine direkte Bestimmung war überall unterblieben. Aus diesem Grunde sah sich LORCH² veranlaßt, diese Versuche nachzuprüfen. Er wiederholte indessen nur diejenigen von SCHRADER und die von HOFMANN und GEUTHER genau nach deren Angaben, wobei er im allgemeinen die SCHRADER'schen Resultate und Analysen bestätigte; er wies ferner nach, daß die Körper HOFMANN's keineswegs alles Wismut in fünfwertigem Zustand enthalten und daß dessen Formeln für die Kaliumbismutate unhaltbar sind. In beiden Fällen gelangte er also auch nicht zur Wismutsäure. Die erwähnten kalihaltigen Produkte versuchte LORCH auf verschiedene Weise vom Kali zu befreien und zwar zuerst nach dem Beispiel von HOFMANN selbst mit Hilfe von Kohlensäure, sie wurden dabei zwar kalifrei, jedoch noch sauerstoffärmer, dann versuchte er dieselben nach den Angaben MUIR's³ durch fortgesetztes Waschen mit kochendem Wasser kalifrei zu erhalten. Dies gelang ihm auch nahezu, doch hatte sein Produkt bei dieser Behandlung den größten Teil seines aktiven Sauerstoffes verloren. Da dieser Körper auch ein Kochen mit Salpetersäure nicht ohne Sauerstoffverlust vertrug, so schließt er daraus, daß auch das MUIR'sche Präparat keine Wismutsäure gewesen sein könnte, es überhaupt auf diesem Wege fast unmöglich erscheine, zu Körpern gleicher Zusammensetzung zu gelangen. Dies ist jedoch ein Trugschluß, denn MUIR stellte seinen Körper auf einem anderen Wege dar, als HOFMANN und nach diesem LORCH, erhielt infolgedessen auch ein anderes Produkt, das sich auch gegen Wasser und Salpetersäure nicht ebenso verhält, wie die braune Verbindung dieser beiden Autoren. Es ist demnach durch die Versuche LORCH's zwar erwiesen, daß weder die Präparate SCHRADER's noch die von HOFMANN alles Wismut in pentavalentem

¹ *Mitt. Pharm. Institut Jena* 1884.

² *Inaugural-Dissertation* (München 1893).

³ *Journ. Chem. Soc.* 51, 77.

Zustand enthalten, dagegen keineswegs bewiesen, daß der rote Körper nach ARPPE und MUIR nicht doch die Wismutsäure gewesen ist.

So gering die Unterschiede zwischen den verschiedenen Darstellungsweisen auch erscheinen mögen, so groß sind aber doch die Differenzen unter den entstandenen Reaktionsprodukten. Ich habe speziell auf die Klarstellung dieser offenen Frage mein Augenmerk gerichtet, und wie an den betreffenden Stellen dieser Abhandlung gezeigt ist, liegt der Mangel an Übereinstimmung in den Resultaten im wesentlichen lediglich in der ungenauen Befolgung der angegebenen Darstellungsmethoden oder an ungenauen Angaben.

Außer dieser, der Chloreinleitungsmethode sind noch einige andere Verfahren zur Darstellung der Wismutsäure resp. deren Salze angegeben worden. An erster Stelle ist hier die Darstellungsweise des Natriummetabismutats nach LORCH¹ zu nennen. Es wurde dasselbe durch wiederholte gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Natriumsuperoxyd im Überschufs auf eine Suspension von Wismutoxyd in Natronlauge (1:10) von 0° erhalten. Beim Erhitzen auf 90° bildete sich dann ein rotbraunes Salz der Formel NaBiO_3 , aus dem es nicht gelang, ohne Sauerstoffverlust, weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Kohlensäure oder Salpetersäure das Natrium zu entfernen und die freie Wismutsäure darzustellen. Des weiteren will ANDRÉ² eine Verbindung eines wismutsauren Salzes mit Wismutsäure als rotbraunen Niederschlag, sowie eine Wismutsäure, welche nur Spuren von Kali enthalten soll, dadurch erhalten, daß er eine Lösung von Wismuttribromid und Bromkali in Wasser mit einem Überschufs von Brom tropfenweise zu kochender Kalilauge fließen liefs. Der entstehende Körper wurde ausgekocht und getrocknet. ANDRÉ fand darin: $\text{Bi} = 74.00\%$, $\text{K} = 8.50\%$ und berechnet dafür die Formel $\text{KaBiO}_3 + \text{HBiO}_3$, welche 74.61% Bi und 8.01% K verlangt. LORCH³ hat diese Angaben nachgeprüft und einen ebenso aussehenden Körper erhalten. Die Analyse ergab jedoch ganz andere Resultate. Er fand 3.98% O,⁴ 1.62% H_2O , 9.00% K_2O , 85.53% Bi_2O_3 , das Produkt ist also weit davon entfernt, alles Wismut in pentavalentem Zustand zu enthalten. Es ist dies auch ein Beispiel dafür, wie nötig vollständige Analysen und Sauerstoffbestimmungen sind. — Hierzu kommen noch einige An-

¹ l. c.

² *Compt. rend.* [2] 91, 860 und [1] 92, 359.

³ l. c.

⁴ Der Formel $\text{KBiO}_3 + \text{HBiO}_3$ entspricht aber 5.8% O.

gaben zur Darstellung von Wismutsäure, die aber sämtlich jeglicher analytischer Daten entbehren und zum Teil a priori ziemlich unwahrscheinlich erscheinen lassen, daß dabei thatsächlich Wismutsäure entsteht.

SCHIFF¹ giebt an, daß man beim Kochen von Wismutnitrat mit überschüssiger Chlorkalklösung zu einer nur Spuren von Chlor, dagegen keinen Kalk enthaltenden Wismutsäure gelange. Sodann schreibt MAILFERT:² „*Cet oxyde (Bi₂O₃) donne avec l'ozone de l'acide bismuthique et en présence de la potasse il se forme de bismuthate*“, ohne irgend welche näheren Belege dafür zu geben. Auch LUCKOW³ und SCHUCHT⁴ geben ohne Belege an, daß bei der Elektrolyse neutraler Wismutsalzlösungen an der Anode gelbe Wismutsäure sich niederschlage. Auf diese Angaben ohne analytische Belege ist im speziellen Teil noch besonders Rücksicht genommen worden. An letzter Stelle sei schliesslich noch der von BÖDEKER⁵ beschriebenen Pyrowismutsäure $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{Bi}_2\text{O}_7$ gedacht, die jedoch von HOFMANN und GEUTHER⁶ untersucht und als Wismutsulfid richtig gestellt worden ist.

2. Wismutpentoxyd.

Die erste Angabe zur Darstellung des Pentoxyds ist von ARPPE⁷ gegeben worden, der es auf demselben Wege wie die Säure erhalten haben will, also durch Einleiten von Chlor in Kalilauge, in der Wismutoxyd suspendiert ist, nur mit dem Unterschied, daß hierbei ein geringerer Überschufs an Lauge, als bei der Herstellung des Hydrats angewandt werden soll, doch giebt er keine näheren und bestimmten Anweisungen. MUTT sowohl wie SCHRADER,⁸ auch Verf. haben sich vergebens bemüht, dieses Oxyd nachzumachen, das wahrscheinlich gar nicht entstanden sein dürfte.

Eine zweite Methode zum Pentoxyd zu gelangen, gab HASEBROEK,⁹ indem er eine saure Lösung eines Wismutsalzes, mit einem grossen Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd versetzt, in concen-

¹ *Ann. Chem. Pharm.* 1861, 385.

² *Compt. rend.* 1882, 863.

³ *Dingl. Polyt. Journ.* 1865, 231.

⁴ *Berg-Hüttenztg.* 1880, 121.

⁵ l. c.

⁶ l. c.

⁷ *Ann. Pharm.* 1862.

⁸ l. c.

⁹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1887, 213.

triertes Ammoniak fließen liefs. Er erhielt dabei einen Körper von hellgelber Farbe, der nach seinen Analysen 16.35% Gesamt-sauerstoff haben soll, also dem Pentoxyd entspräche. LOBOH¹ hat diesen Versuch nachgeprüft, erhielt auch ein Produkt gleichen Aussehens; eine genaue Analyse mit Bestimmung des Sauerstoffes ergab jedoch 0.81% O, 0.64% H₂O und 98.18% Bi₂O₃, also bei weitem kein Pentoxyd.

MUIR schliesslich giebt an, dafs die Wismutsäure auf 120° erhitzt, alles Hydratwasser abgiebt, ohne dabei Sauerstoff zu verlieren, so dafs reines Bi₂O₃ zurückbleibt.

3. Wismuttetroxyd und seine Hydrate.

Trotzdem dieses Oxyd als das Analogon zum Bleisuperoxyd eine grofse Wahrscheinlichkeit für sich hat und auch seine Darstellung nach den verschiedensten Methoden beschrieben worden ist, war doch auch seine Existenz nicht unbestritten. Das Dihydrat des Tetroxyds will zuerst ARPPE² gefunden haben, und zwar giebt er an, es entstehe bei der Einwirkung von Kali auf eine, freies Chlor enthaltende Wismutsalzlösung in der Kälte als gelber Niederschlag, der sich beim Kochen unter Wasserabgabe in einen braunen Körper verwandele, der das Anhydrid Bi₂O₄ darstelle. SCHRADER hat diese Angaben nachgeprüft und gefunden, dafs dieser gelbe Niederschlag nichts weiter als unreines Trioxyd ist, das ungenügend ausgewaschen — also auch unterchlorigsaures Alkali enthaltend —, durch Kochen mit diesem sich teilweise oxydiere und in einen braunen Körper verwandele. SCHRADER giebt dafür aber genaue Vorschriften zur Darstellung von Wismuttetroxyd, Bi₂O₄, wie auch von Bi₂O₄.2H₂O. Er erhält das Tetroxyd, indem er Chlor in siedende Kalilauge vom spez. Gew. 1.055, in der Wismutoxyd suspendiert ist, einleitet. Das braune Reaktionsprodukt ist ein Gemisch von Tetroxyd und Trioxyd, letzteres sowie anhaftendes Kali kann durch Digerieren des Gemenges mit verdünnter Salpetersäure entfernt werden, so dafs wasserfreies Bi₂O₄ zurückbleibt, und zwar in proportional steigender Quantität zu dem bei dem Prozeß angewandten Überschufs von Kali zum Wismutoxyd, ohne indessen bis zu einem aus reinem Tetroxyd bestehenden Reaktionsprodukt gelangen zu können.

¹ l. c.

² l. c.

Das Dihydrat, ein orangegelbes Pulver, erhielt SCHRADEE als das Produkt der Einwirkung kochender konzentrierter Salpetersäure auf die Körper, die beim Einleiten von Chlor in eine siedende Kalilauge vom spec. Gew. 1.385 erhalten werden. Auch hier wuchs die Ausbeute mit dem steigendem Überschufs von Lauge im Verhältnis zum Oxyd.

FREMY¹ giebt an, das wasserfreie Tetroxyd rein erhalten zu haben, indem er Wismutoxyd mit Soda erhitzte, das hierbei entstehende Produkt ist alkalihaltig; kocht man es aber mit einem Überschufs von Soda, so erhält man reines Bi_2O_4 von der Farbe des Bleisuperoxyds.

MUIR² will durch Erhitzen der Wismutsäure auf 180° ein homogenes Produkt, der Formel Bi_2O_4 entsprechend, erhalten haben, sowie das Monohydrat $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch kurze Einwirkung von starker Salpetersäure auf den bei der Darstellung der Wismutsäure zuerst entstehenden chokoladefarbenen Körper, und schliesslich beschreibt WERNICKE,³ dafs bei der Elektrolyse einer Lösung von Wismutoxyd in alkalischer Tartratlösung sich an der Anode schwarzes $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ niederschlägt. Da sich die Angaben SCHRADEE's und WERNICKE's, was die Farbe des Dihydrats betrifft, sowie die SCHRADEE's und MUIR's bezüglich der verschiedenen Hydratstufen des Tetroxyds widersprechen, so wurden auch diese Versuche wiederholt und nachgeprüft.

4. Über Bi_4O_7 und Bi_4O_9 .

Es bleibt jetzt noch übrig, kurz auf die von einigen Autoren beschriebenen Zwischenstufen hinzuweisen.

ARPPÉ⁴ stellte für den durch Kochen seiner Wismutsäure mit konzentrierter Salpetersäure zurückbleibenden schwerlöslichen orangegelben Niederschlag die Formel $\text{Bi}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf und HOFMANN und GEUTHER wollen durch Behandlung ihrer sog. Bismutyl-Bismutate mit Essigsäure die andere Zwischenstufe Bi_4O_9 gefunden haben. Da diese beiden Angaben mit anderen, wie denen von SCHRADEE u. a. im Widerspruch stehen, auch die Vermutung, dafs ARPPÉ und HOF-

¹ *Compt. rend.* 1842, 1108.

² l. c.

³ *Pogg. Ann.* 1870, 98.

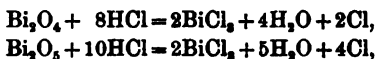
⁴ l. c.

MANN nicht reine Endprodukte, sondern Gemische in Händen hatten, nahe liegt, so wurden auch diese Versuche hier wiederholt.

Wie man sieht, enthält trotz dieser eingehenden Bearbeitung auch jetzt noch das Kapitel der Wismutsuperoxyde gar viele ungenaue, sich widersprechende und aufklärungsbedürftige Punkte, und sind diese größtenteils der Gegenstand vorliegender Untersuchungen geworden. Ich habe dann noch die Wirkung einiger anderer Oxydationsmittel, so des Kaliumpersulfats, des Baryumsuperoxyds, sowie der des elektrischen Stromes auf Wismutoxyd untersucht.

Analytischer Teil.

Die kritischen Untersuchungen von LORCH über die Wismutsäuren von HASEBROEK, ANDRÉ u. a. haben klar gezeigt, wie nötig die Ausführung direkter Sauerstoffbestimmungen ist, anstatt denselben aus der Differenz zu berechnen. Von diesem Gesichtspunkt aus wurde auch bei vorliegenden Versuchen das allergrößte Gewicht auf genaue Sauerstoffbestimmungen gelegt und habe ich zum Teil dieselben Methoden, wie LORCH, angewandt, ehe ich diese Arbeit noch kannte. Die genaueste Methode, deren Resultate untereinander am schärfsten übereinstimmen, auch in weitaus den meisten Fällen hier angewandt wurde, ist die modifizierte BUNSEN'sche Methode, welche im Prinzip darin besteht, das Superoxyd mit Salzsäure zu zersetzen und das gebildete Chlor in Jodkaliumlösung einzuleiten, worauf man dann das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung titriert. Die Zersetzung verläuft nach den Gleichungen:



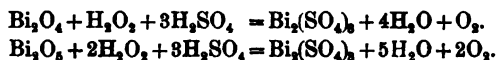
so daß also

$$2\text{J}(=2\text{Cl}) \text{ je } 1 \text{ O (aktiv)}$$

entsprechen.

Da die Wismutsuperoxyde sich schon in der Kälte mit Salzsäure zersetzen, so wurde der BUNSEN'sche Apparat in der Weise modifiziert, daß das Zersetzungskölbchen nicht erst nach der Beschickung mit der zu analysierenden Substanz und Salzsäure mit der Einleitungsröhre in Verbindung gebracht wurde, sondern dasselbe ward mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen, durch dessen eine Öffnung ein kleiner Tropftrichter mit unten ausgezogener und nach oben gebogener Spitze bis auf den Boden des

Kölbchens reichte. Es war hierdurch ermöglicht, durch Öffnen des Hahnes am Trichter Salzsäure zufließen zu lassen, ohne einen, wenn auch kleinen Chlorverlust befürchten zu müssen. Durch die zweite Bohrung des Korkes ging die Ableitungsröhre in die doppelkugelige, mit Jodkaliumlösung gefüllte Retortenvorlage, die zur Vermeidung etwaiger Verflüchtigung freien Jods gekühlt wurde. Im übrigen wurde die Bestimmung genau wie mit dem gewöhnlichen BUNSEN'schen Apparat ausgeführt. Ebenfalls recht gute Resultate lieferte eine zweite Methode darauf basierend, daß die Superoxyde in saurer Lösung resp. Suspension sich in Wasserstoffsuperoxyd lösen, und zwar nach den Gleichungen:



Es wird demnach von je 1 Atom aktivem Sauerstoff 1 Mol. H_2O_2 zersetzt.

Das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd wird mit Permanganatlösung zurücktitriert und aus der verbrauchten Menge H_2O_2 der Gehalt an aktivem Sauerstoff berechnet. Diese Methode hat vor der BUNSEN'schen den Vorzug größerer Einfachheit und der Entbehrlichkeit besonderer Apparate.

Wurde indessen, wie zuerst versucht, das Superoxyd mit Wasserstoffsuperoxyd übergossen, ohne einen Zusatz von Säure, so wird ganz bedeutend mehr Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, als dem wirklichen Gehalt an aktivem Sauerstoff entspricht. Es scheint, daß hier ein ähnlicher Vorgang stattfindet, wie wenn man Braunstein ohne Zusatz von Säure in Wasserstoffsuperoxyd suspendiert. Es findet dann eine kontinuierliche Sauerstoffentwicklung unter allmählicher völliger Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds statt, wahrscheinlich infolge einer abwechselnden geringen Reduktion und Reoxydation. Auch Cersuperoxyd zersetzt in mit Ammoniak versetzten Lösungen eine beliebige Menge von Wasserstoffsuperoxyd.¹

Auch CeO_2 — nicht nur Ce_2O_3 — geht unter Reduktion in Lösung.

SCHÖNBEIN² giebt an, daß Wismutoxydhydrat auf Wasserstoffsuperoxyd eine zerlegende Wirkung habe unter Bildung eines gelben auf Jodstärkekleister reagierenden Oxyds. Auch dies bestätigt, daß in neutralen Lösungen Wasserstoffsuperoxyd nicht reduzierende,

¹ Vergl. v. KNORE, *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 724.

² *Journ. pr. Chem.* 1864, 59.

sondern sogar etwas oxydierende Wirkung hat,¹ ebenso verhält es sich mit der von ihm beschriebenen Einwirkung der Wismutsäure auf H_2O_2 , daß nämlich diese nicht ganz reduziert werde, sondern ein gelbes, Jodkaliumstärkekleister blau färbendes Oxyd hinterlasse, das als eine Verbindung von Wismutoxyd mit Wismutpentoxyd aufgefaßt werden könne. — Wie in neutraler Lösung Mangandioxydhydrat durch Wasserstoffsuperoxyd nie vollständig reduziert wird, so wird auch die Wismutsäure nicht vollständig zersetzt, indem sich schließlich die reduzierende und oxydierende Wirkung des H_2O_2 einander die Wage halten. So läßt es sich erklären, daß eine kleine Menge Wismutsäure in neutraler Lösung eine große Menge von Wasserstoffsuperoxyd zerstört, bei meinen Versuchen fand ich, daß etwa 3—4 mal so viel Wasserstoffsuperoxyd zerstört wurde, als dem aktiven Sauerstoff in der Wismutsäure entsprach.

Die zurückbleibenden Oxyde dürften allerdings kaum einheitliche Verbindungen von Bi_2O_3 und Bi_2O_5 darstellen.

Stand nur eine kleine Menge Substanz zur Verfügung, wie bei den elektrolytischen Schalenbeschlägen, die sich außerdem nicht ablösen ließen, so wurde die BUNSEN'sche Methode auch in der Weise modifiziert, daß das durch Salzsäure gebildete Chlor nicht durch Überdestillieren in eine mit Jodkaliumlösung gefüllte Vorlage geleitet ward, sondern der gewogene Schalenbeschlag wurde in der Schale selbst mit Jodkaliumlösung überschichtet, und dann das Superoxyd in der Schale mit Salzsäure zersetzt. Wurde bei dem Prozeß die Schale noch gekühlt, so fand kein nennenswerter Verlust an Jod statt, welches dann wie gewöhnlich durch Titrieren mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt wurde. Vergleichende Versuche zwischen diesem und dem Destillationsverfahren ergaben hinreichend übereinstimmende Resultate, so daß in den angegebenen Fällen diese einfache Methode meist angewandt wurde.

Weniger gute Resultate wurden mit einem vierten Verfahren erzielt, der Sauerstoffbestimmung mit Eisenoxydulsulfatlösung. Die Superoxyde lösen sich in angesäuerter Ferrosulfatlösung unter Oxydation des Salzes auf und konnte bei Zusatz einer gemessenen Menge Eisensulfat nach Beendigung der Reaktion der unzersetzte Rest mit Permanganat zurücktitriert und daraus der aktive Sauerstoff berechnet werden. Da aber die gefundenen Daten nicht besonders

¹ War das Oxyd nicht rein ausgewaschen und alkalihaltig, so ist die oxydierende Wirkung noch stärker.

gut untereinander übereinstimmten, so wurde dies Verfahren nicht weiter benutzt.

Die Wasserbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß eine gewogene Substanzmenge im Schiffchen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, durch welche völlig trockne Luft strömte, erhitzt wurde. Das entweichende Wasser konnte dann in einer vorgelegten Chlorcalciumröhre aufgefangen und gewogen werden.

Die Wismutbestimmung geschah auf verschiedene Weise. War die Substanz völlig alkalifrei, so wurde eine gewogene Menge Substanz in einem Tiegel einfach bis nahe zum Schmelzen erhitzt und das Zurückbleibende als Bi_2O_3 gewogen und bestimmt. Bei einem Gehalt an Alkali wurde die Substanz in Salzsäure gelöst, und das Wismut entweder direkt mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und als Bi_2O_3 gewogen, oder aber das Wismut wurde zuerst als Bi_2S_3 durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, abfiltriert, der Niederschlag in Salpetersäure wieder aufgelöst und jetzt mit kohlensaurem Ammon gelöst. Beide Methoden gaben völlig übereinstimmende Resultate.

Das Alkali wurde stets durch Eindampfen des Filtrats mit Schwefelsäure in bekannter Weise in neutrales Sulfat übergeführt und als solches gewogen.

Experimenteller Teil.

1. Versuche zur Darstellung der Wismutsuperoxyde und der Wismutsäure durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Bi_2O_3 in Kalilauge.

Um die noch immer offene Frage bezüglich der Darstellbarkeit der Wismutsäure der Lösung näher zu bringen, sowie die Verhältnisse kennen zu lernen, unter denen die verschiedenen Oxyde entstehen, war es nötig, ganz systematisch vorzugehen. Daher wurden in einer Reihe von Versuchen die verschiedenen Versuchsbedingungen ausprobiert.

I. 5 g Bi_2O_3 wurden in der 5fachen Menge einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.05 suspendiert und in der Kälte Chlor eingeleitet. Es erfolgte keine wesentliche Farbenänderung. Das Produkt wurde kalt ausgewaschen, bis keine Alkalireaktion mehr nachweisbar war und dann getrocknet. Es wurde eine Sauerstoffbestimmung gemacht,

die aber nur unbestimmbare Spuren aktiven Sauerstoffes ergab, so daß die Substanz im wesentlichen als nicht verändertes Bi_2O_3 angesehen werden kann.

II. Die Versuchsbedingungen wie I., nur statt der 5 fachen die 10 fache Menge an Lauge vom spez. Gew. 1.35. Das Resultat war dasselbe.

III. 5 g Bi_2O_3 wurden in der 20 fachen Menge einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.52 suspendiert und unter Kühlen Chlor eingeleitet. Es resultierte ein dunkelgelbes Produkt, das ausgewaschen unhomogen aussah und analysiert zwar ganz geringe Mengen aktiven Sauerstoffes enthielt, aber auch noch zum allergrößten Teil aus reinem Bi_2O_3 bestand.

Damit dürfte die Angabe SCHRADER's, daß unterchlorigsaures Alkali in der Kälte nicht (oder nur sehr wenig) auf Wismutoxyd einwirkt, bestätigt sein, diejenige von ARPPE jedoch widerlegt, daß nämlich Kali in einer freies Chlor enthaltenden Wismutsalzlösung in der Kälte einen gelben Niederschlag von $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bewirke.

Da die Versuche von HEINTZ sowohl wie die von SCHRADER übereinstimmend zeigen, daß man bei einer mittleren Temperatur von $50-60^\circ$ bei den verschiedensten sonstigen Bedingungen zu keinen homogenen Körpern gelangt, so wurden diese Versuche hier übergangen und gleich siedende Lauge angewandt. Außerdem wurde stets mit Wismutoxyd, nicht mit Oxydhydrat gearbeitet, da dieses durch heiße Lauge doch sofort in das wasserfreie Oxyd übergeht und daher stets dieselben Resultate ergibt wie dieses.

I. 10 g Bi_2O_3 wurden in 50 g KOH vom spez. Gew. 1.05 suspendiert, zum Sieden erhitzt und in die Lauge Chlor eingeleitet, so lange, bis das sich allmählich von gelb zu orange und dann zu braun färbende Oxyd nicht mehr veränderte. Es wurde dann ausgewaschen, bis das Waschwasser alkalifrei war, sodann über H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet. Es war jedoch nicht ganz homogen und zeigte besonders unter dem Mikroskop noch hellgelbe Partikel, so daß es zwecklos erschien, den Körper so zu analysieren. Es wurde deshalb nach dem Beispiel SCHRADER's mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei schließlich ein auch unter dem Mikroskop homogener dunkelbrauner Körper zurückblieb, der etwa 20% des ursprünglichen darstellte. Er wurde ausgewaschen, über P_2O_5 und Schwefelsäure getrocknet und analysiert:

Angewandte Substanz:

Gefunden.

1.000 g entwickelten	0.5171 g J=0.03277 g O = 3.27 % O.	
0.8245 g enthielten	0.7956 g Bi_2O_3	96.5 „ Bi_2O_3 .
0.8245 g enthielten	Spuren von Wasser.	

Es entspricht dieser Körper also der Formel Bi_2O_4 , welcher 3.3 % O und 96.7 % Bi_2O_3 verlangt.

II. Ebenso wie I. ausgeführt, aber mit 100 g KOH vom spez. Gew. 1.05, ergab im wesentlichen dasselbe Resultat, doch blieb nach dem Behandeln der Reaktionsmasse mit Salpetersäure ein größerer Rückstand von Bi_2O_4 zurück.

III. 10 g Bi_2O_3 in 250 g KOH spez. Gew. 1.35 suspendiert, zum Sieden erhitzt und Chlor eingeleitet, ergab in der Reaktion dasselbe Resultat. Indessen scheinen diese Bedingungen, was die quantitative Ausbeute anbelangt, weit günstiger zu sein, als die vorhergehenden, doch gelang es mir trotz vielfacher Versuche nicht, ein Produkt zu erhalten, das ganz homogen war und somit die Säurebehandlung hätte entbehren können. Günstiger noch als verdünnte Salpetersäure, erwies sich konz. Essigsäure, sofern sie in der Kälte angewandt wurde, warme Essigsäure löste unter Sauerstoffentwicklung auch einen beträchtlichen Teil des Tetroxyds auf, selbst verdünnte, heiße Essigsäure wirkt schon stark zersetzend auf Bi_2O_4 ein, unter Bildung von löslichem Wismutacetat und freiem Sauerstoff. Auch bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure tritt unter Bildung von löslichem Wismutnitrat eine Sauerstoffentwicklung auf, die aber wohl nicht, wie SCHRADER meint, daher herrührt, daß ein höheres Oxyd als Bi_2O_4 unter Sauerstoffabgabe zersetzt wird und daß Bi_2O_4 als das Endprodukt dieser Zersetzung anzusehen sei, sondern die Sauerstoffentwicklung rührt von der Zersetzung des Tetroxyds selbst her. Auch hört dieselbe nach dem Herauslösen des Trioxyds nicht auf, sondern geht gleichmäßig weiter, bis alles Tetroxyd vollständig in Lösung gegangen ist. Die Substanzmenge verringert sich ferner bei der Säurebehandlung nicht erst, nachdem sich etwa inzwischen durch Zersetzen höherer Oxyde Tetroxyd gebildet hat, sondern schon mit Beginn der Einwirkung. Auch ist im Anfang die Sauerstoffentwicklung nicht stärker, was der Fall sein müßte, wenn eine gleichzeitige Zersetzung höherer Oxyde in Tetroxyd und von Tetroxyd in lösliches Nitrat stattfände. Enthielte schließlich das Reaktionsprodukt Wismutsäure, so würde diese (siehe unten) von verdünnter Salpetersäure kaum angegriffen und müßte das

Produkt ein Gemenge sein, was nach den analytischen Daten auch nicht der Fall ist. Ich kann daher SCHRADER's Angaben dahin modifiziert bestätigen und erweitern:

I. Durch Kochen von Bi_2O_3 mit unterchlorigsaurem Kali, oder was dasselbe ist, durch Einleiten von Chlor in eine siedende Kalilauge vom spez. Gew. 1.05—1.35, in der Wismutoxyd suspendiert ist, entsteht ein Gemenge von Tetroxyd und Trioxyd, und zwar steigt darin der Gehalt an Tetroxyd proportional mit dem spez. Gew. der Lauge und deren Überschufs zum Wismutoxyd.

II. Durch Behandeln des Gemenges mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme, oder mit Eisessig in der Kälte läßt sich das der Formel Bi_2O_4 entsprechende, wasserfreie Oxyd isolieren, dasselbe ist aber nicht als das Endzerzetzungsprodukt einer höheren Oxydationsstufe zu betrachten. —

In konzentrierter Salpetersäure ist das Tetroxyd leicht und ganz löslich.

Die nächsten Versuche beschäftigen sich jetzt mit der Darstellung der höchsten Oxydationsstufe des Wismuts, der Wismutsäure.

Zu diesem Zweck wurde Chlor in eine siedende Kalilauge mit einem spez. Gew. ansteigend von 1.38—1.52, in der Wismutoxyd in verschiedener Quantität suspendiert war, eingeleitet.

I. 10 g Bi_2O_3 wurden in 100 g KOH vom spez. Gew. 1.38 ($\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{KOH} = 1 : 4$) zum Sieden erhitzt und Chlor eingeleitet. Es resultierte ein braunrotes Reaktionsprodukt, das unter dem Mikroskop aber nicht einheitlich aussah, darum auch nicht analysiert wurde; zumal auch SCHRADER und MUIR angeben, daß ihre auf diese Weise dargestellten Reaktionsprodukte stets Gemenge waren.

Bei der Einwirkung heifser, konz. Salpetersäure löste sich der größte Teil glatt auf, es entwickelte sich reichlich Sauerstoff und ein gelbes Pulver blieb zurück, das ausgewaschen und über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet, folgende Resultate ergab:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.5000 g entwickelten	0.2562 g J = 0.01613 g O	= 3.23 % O.
0.5000 g enthielten	0.4517 g Bi_2O_3	= 90.34 „ Bi_2O_3 .
0.6284 g entwickelten	0.3165 g J = 0.0199 g O	= 3.174 „ O.
0.6284 g enthielten	0.0415 g H_2O	= 6.6 „ H_2O .

Im Mittel also 90.34% Bi_2O_3 , 3.20% O und 6.6% H_2O . Die vorliegende Verbindung dürfte demnach wohl $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sein, die 3.1% O, 89.9% Bi_2O_3 und 7.0% H_2O verlangt.

Die Ausbeute betrug hierbei aber nur ca. 10—15% des Reaktionsproduktes, alles übrige löste sich in der Salpetersäure auf.

Wurde das Reaktionsprodukt, statt mit konzentrierter, mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, so resultierte statt des orangefarbenen Pulvers ein gelbbraunes, das ausgewaschen und über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet folgende analytische Daten ergab:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.000 g	0.4745 g $J=0.2991$ g O	= 2.99 % O.
1.000 g	0.9485 g Bi_2O_3	= 94.3 „ Bi_2O_3 .
1.000 g	0.0891 g K_2SO_4	= 1.9 „ K_2O .
0.5900 g	0.0088 g H_2O	= 1.4 „ H_2O .

Für diese Zahlen läßt sich keine annehmbare Formel aufstellen und ist das Produkt auch nicht einheitlich. Es scheint ein Gemenge von Bi_2O_3 , $Bi_2O_3 \cdot 2H_2O$ und etwas Kali zu sein. Mit konz. Säure behandelt, löst sich das Tetroxyd auf und das beigemischte höhere Oxyd zersetzt sich in $Bi_2O_3 \cdot 2H_2O$. Somit bestätigt sich auch die zweite Angabe SCHRADER's, dessen Resultate sich überhaupt als sehr zuverlässig erwiesen haben, daß nämlich als Endprodukt der bei einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.385 entstehenden Körper — mit heifser, starker Salpetersäure — das Dihydrat des Tetroxyds $Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$ entsteht, und hinzusetzen möchte ich, daß das Reaktionsprodukt bei dem spez. Gew. der Lauge von 1.385 und dem Verhältnis $KOH:Bi_2O_3=4:1$, noch in der Hauptsache Bi_2O_4 ist, welches aber, wie die ferneren Versuche ergaben, bei steigender Konzentration und wachsendem Überschufs an Lauge abnimmt, zu Gunsten des Körpers, der sich mit konz. Salpetersäure zu $Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$ zersetzt.

Es läßt sich nun auch unschwer erklären, wie das von MUIR¹ beschriebene $Bi_2O_4 \cdot H_2O$, das er aus dem braunen Zwischenprodukt bei der Wismutsäure-Darstellung durch ganz kurze Einwirkung von starker Salpetersäure erhalten hat, zu verstehen ist. Dieses intermediäre Produkt enthielt eben noch sehr viel Bi_2O_3 (braune Farbe!), gemengt mit der höchsten Oxydationsstufe; durch nur kurzes Kochen wurde nicht alles Bi_2O_3 gelöst und es blieb ein Gemisch von Bi_2O_3 und $Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$ zurück, das, zufällig zu gleichen Teilen, der Formel $Bi_2O_4 \cdot H_2O$ entspricht.

SCHRADER konnte bei einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.385 in der Siedhitze und im Verhältnis von KOH zu Bi_2O_3 wie 6:1 keine Wismutsäure erzielen, er erhielt vielmehr nur eine gröfsere Aus-

¹ l. c.

beute an $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Da MUR wiederholt angiebt, daß es zur Darstellung der Säure sehr wesentlich sei, einen sehr großen Überschufs an Alkali¹ zu haben, so wurde folgender Versuch angestellt.

III. 10 g Bi_2O_3 wurden in 500 g KOH vom spez. Gew. 1.397 ($\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{KOH} = 1 : 20$) suspendiert, zum Sieden erhitzt und Chlor eingeleitet. Diesmal wurde das Oxyd sehr schnell braun und schließlich dunkelscharlachrot. Als sich die Farbe nicht mehr änderte, ward der Versuch abgebrochen und nun das erhaltene Produkt nach den Angaben MUR's zuerst mit starker Salpetersäure kurz gekocht, wobei es hellscharlachrot wird, dann mit verdünnter Salpetersäure und schließlich mit Wasser nachgewaschen, und über H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet.

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.000 g	0.8868 g J = 0.0562 g O	= 5.6 % O.
1.000 g	0.9007 g Bi_2O_3	= 90.07 „ Bi_2O_3 .
0.8192 g	0.0832 g H_2O	= 4.1 „ H_2O .
0.8192 g	0.0074 g K_2SO_4	= 0.89 „ K_2O .

Wie man sieht, ist dies immer noch keine reine Wismutsäure, doch ist schon etwa 85% davon darin enthalten, der Rest ist größtenteils $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und etwas Kali.

Nach dieser Richtung wurde eine ganze Reihe von Versuchen unternommen. MUR giebt an, daß das Reaktionsprodukt ein Gemenge von HBiO_3 , niederen Oxyden und Kali sei, welches letzteres sich durch Auskochen mit Wasser entfernen lasse. Zu diesem Zweck wurde eine Probe eines auf die angegebene Weise hergestellten Produktes mehrere Tage lang mit kochendem Wasser behandelt, ohne indessen frei von Kali zu werden. Es entspricht dies auch der Angabe von BERZELIUS, daß sich das Alkali auch durch tagelanges Kochen nicht ganz entfernen lasse.

Da aber beim Auswaschen mit kaltem Wasser das durchlaufende Wasser sehr bald alkalifrei wird, so lag der Gedanke nahe, daß das Kalium chemisch, wenn auch locker, gebunden sei, und daß das Reaktionsprodukt nicht Wismutsäure, sondern wismutsaures Kalium darstelle, dem noch niedere Oxyde beigemengt sind. Es wurde deshalb darnach getrachtet, ein Produkt zu erhalten, das keine niederen Oxyde mehr enthielt. Zu diesem Behuf wurde einmal ein 40 facher Überschufs von KOH spez. Gew. 1.40 genommen, wo-

¹ Bestimmte Angaben betreffend den Überschufs von KOH macht MUR leider nicht.

durch es ermöglicht wurde, sehr lange Chlor einzuleiten; dann wurde ein Produkt der wiederholten Einwirkung von Chlor und einer Lauge vom spez. Gew. 1.4 im 20 fachen Überschuß unterworfen. In beiden Fällen resultierten schön scharlachrote und recht homogen aussehende Körper, die mit Wasser von 0° gewaschen wurden, um Zersetzung zu vermeiden, dann über H_2SO_4 getrocknet. Das beste Resultat aus der Reihe war:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.000 g	0.6727 g J=0.0423 g O = 4.23 % O.	
1.000 g	0.7928 g Bi_2O_3	= 79.28 „ Bi_2O_3 .
1.000 g	0.2581 g K_2SO_4	= 13.9 „ K_2O .
0.5000 g	0.00175 g H_2O	= 3.5 „ H_2O .

Wasserfrei berechnet ergeben sich hieraus folgende Zahlen:

Gefunden:	Berechnet für KBiO_3 :
O = 4.4 %	5.4 %
Bi_2O_3 = 82.2 „	78.6 „
K_2O = 14.4 „	15.9 „

Es scheint demnach nicht möglich zu sein, ein ganz homogenes Produkt zu erhalten, das frei von niederen Oxyden ist, doch spricht der hohe Kaligehalt für die darin enthaltene Verbindung KBiO_3 . Aus diesen Körpern konnte jedoch Wismutsäure erhalten werden, die wenig $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enthielt.

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.0000 g	0.9027 g J=0.0572 g O = 5.72 % O.	
1.0000 g	0.9077 g Bi_2O_3	= 90.77 „ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.0381 g H_2O	= 3.81 „ H_2O .

Die Wismutsäure verlangt 6.2 % O, 90.2 % Bi_2O_3 und 3.5 % H_2O .

Somit bestätigen sich ziemlich die Angaben Muir's in betreff der Darstellbarkeit der Wismutsäure, wenngleich es mir nicht gelang, ganz reine Wismutsäure zu erhalten. Da er keine Sauerstoffbestimmungen ausgeführt hat, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß auch seine Produkte nicht den erforderlichen Sauerstoffgehalt besaßen. Das Erfordernis zur Darstellung des höchst oxydierten Körpers ist eben der bedeutende Überschuß an Lauge. SCHRADER arbeitete mit einem Verhältnis von $\text{KOH}:\text{Bi}_2\text{O}_3=6:1$ und konnte dabei keinen roten Körper erhalten. Einmal wandte er ein Verhältnis 10:1 an und erhielt auch schon ein weit besseres Resultat. Das Reaktionsprodukt wies bereits 3.57 % O, 83.8 % Bi_2O_3 , 8.46 %

K_2O und 3.9% H_2O auf. Gerade diesen Körper hat er aber nicht weiter verarbeitet und nicht versucht, daraus die Säure zu isolieren.

Das Mislingen der Versuche **SCHRADER's**, die Wismutsäure darzustellen, liegt also an dem von ihm zu gering gewählten Überschuss von Kalilauge.

Was nun die Versuche von **HEINTZ** betrifft, so läßt sich aus dessen nicht übereinstimmenden Resultaten kein Widerspruch ableiten, da er bei einer Temperatur von 50—60° arbeitete, wobei eben Gemische entstehen.

Die Versuche und Resultate von **HOFMANN** und von **LOECH** lassen sich aber schon ganz und gar nicht mit denen von **MUTH, ARPPE** u. a. vergleichen und in Parallele stellen, wie das von **LOECH** fälschlicherweise geschehen ist, da dieselben unter zu verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt worden sind.

HOFMANN hatte, um die Bildung von Chlorat zu vermeiden und die von unterchlorigsaurem Salz zu begünstigen, das Chlor in die kalte Suspension eingeleitet, bis die Alkalinität der Lauge verschwunden war, setzte dann wieder Alkali im Überschuss zu und kochte das ganze jetzt auf. Es resultierten dann kalihaltige Körper, die sich in konzentrierter Salpetersäure auflösen und für die **HOFMANN** die Formel $xKBiO_3 + yBi_2O_3$ aufstellt, doch ergaben die Versuche von **LOECH**, daß der Sauerstoffgehalt für diese Formel viel zu gering ist, dieselbe mithin nicht aufrecht erhalten werden kann. Nach den neueren Untersuchungen von **OETTEL** u. a. entsteht auch beim Einleiten von Chlor in heisse Lauge zuerst unterchlorigsaures Salz und erst durch weiteres Einwirken von Chlor auf dieses Chlorat.

Nun findet aber das primär entstehende Hypochlorid sofort einen Angriffspunkt in dem suspendierten Wismutoxyd, dieses höher oxydierend, so daß eine Bildung von Chlorat gar nicht zu befürchten steht. Während also in diesem Fall unterchlorigsaures Kali in statu nascendi auf das Oxyd einwirkt, findet bei dem **HOFMANN-LOECH'schen** Verfahren ein Kochen des sich primär bildenden Kaliumbismutats mit Chlorat und besonders mit freiem Ätzkali statt. Nun tritt aber, wie ich unten noch zeigen werde, durch Kochen von Wismutsäure (resp. Bismutat) mit starker Lauge ein Sauerstoffverlust unter gleichzeitigem Eintritt von Kali ein.

Es ist klar, daß die so erhaltenen Resultate nicht mit den anderen verglichen werden dürfen, ebensowenig wie sie als Gegenbeweis dienen können.

MUTH empfiehlt für die Darstellung der höchsten Oxydationsstufe als am günstigsten eine Kalilauge vom spez. Gew. 1.385. Nach meinen Versuchen ist bei dieser Konzentration dem Reaktionsprodukt noch ziemlich viel Bi_2O_3 beigemischt und enthielt ich die besten Ausbeuten mit einer Lauge von 1.40—1.45 spez. Gew. ARPPE giebt nun an, seine Wismutsäure bei Anwendung einer so starken Lauge erhalten zu haben, daß sie beim Erkalten erstarrt; es entspricht das ungefähr dem spez. Gew. zwischen 1.53 und 1.63, also einem Gehalt an KOH zwischen 49 und 57%.

Ich machte mehrere Versuche mit KOH vom spez. Gew. 1.53—1.6 ($\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{KOH} = 1 : 20$) und erhielt braunrote Körper, die beim kurzen Kochen mit konz. Salpetersäure nicht kalifrei erhalten werden konnten. Eine Analyse ergab:

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.000 g	0.6667 g J=0.0420 g O= 4.2 % O.		
1.000 g	0.8759 g Bi_2O_3	= 87.8 „	Bi_2O_3 .
1.000 g	0.1110 g K_2SO_4	= 6.0 „	K_2O .
0.9511 g	0.0237 g H_2O	= 2.5 „	H_2O .

also sowohl zu sauerstoffarm, als auch keineswegs kalifrei; wurde länger gekocht, so resultierte ein zwar kalifreier, doch für HBiO_3 bedeutend zu wenig Sauerstoff haltender rotgelber Körper. Über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet ergab ein derartig hergestelltes Präparat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.0000 g	0.7740 g J=0.0489 g O= 4.9 % O.		
1.0000 g	0.8986 g Bi_2O_3	= 89.9 „	Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.0483 g H_2O	= 4.8 „	H_2O .

Atome:			
O	= 4.9 %	8	80
Bi_2O_3	= 89.9 „	5	$5\text{Bi}_2\text{O}_3$
H_2O	= 4.8 „	7	$7\text{H}_2\text{O}$
= $8(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.			

Es ergibt sich hieraus, daß der so erhaltene Körper ein Gemenge ist, welches sehr annähernd auf 3 Mol. Wismutsäure 2 Mol. Tetroxyddihydrat enthält. Auch die Versuche SOHRADER's mit derartig konz. Lauge führten zu anderen Resultaten, als mit solcher vom spez. Gew. 1.38; er erhielt mit konz. Salpetersäure einen Körper: $\text{Bi} = 81.2\%$, $\text{O} = 13.7\%$, $\text{H}_2\text{O} = 5.16\%$ und berechnet dafür die Formel $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Diese Formel läßt sich indes auch anders auffassen, und zwar als $2(\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 2(\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (\text{Bi}_8\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, stellt also ein Ge-

Einleiten von Chlor in eine Suspension von Bi_2O_3 in KOH .

Spez. Gewicht der Lauge	Temperatur	$\text{KOH} : \text{Bi}_2\text{O}_3$	Reaktionsprodukt	Es entsteht durch Einwirkung von verd. heißer HNO_3 konz. heißer HNO_3	Bemerkungen über Ausbeute u. s. w.
1.05—1.5	15°	Jedes Ver- hältnis	Unverändertes Bi_2O_3 .	—	—
1.05—1.35	95—100°	10—20 : 1	Gemenge von Bi_2O_3 und Bi_2O_5 .	Bi_2O_5 . ¹	Löst sich auf.
1.35—1.38	Leicht siedend (100—110°)	10—20 : 1	Gemenge von KBiO_3 , Bi_2O_3 und Bi_2O_5 .	Gemenge von Bi_2O_3 und $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ¹
1.39—1.5	Leicht siedend (110—120°)	20—30 : 1	Gemenge von KBiO_3 , niederen Oxyden und Wasser. ¹	Unhomogene Ge- mische von Bi_2O_3 , HBiO_3 , KBiO_3 u. s. w.	Kurze Einwirkung: HBiO_3 . Längere Einwirkung: $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
1.52—1.62	Leicht siedend (120—125°)	10—30 : 1	Gemenge von KBiO_3 und kalihaltigen niederen Oxyden	Unhomogene Ge- mische	Gemische von HBiO_3 und $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ¹

¹ Die Ausbeute nimmt mit dem Überschuss und der Konzentration der Lauge zu.¹ In ganz kleiner Ausbeute.¹ Die Ausbeute an KBiO_3 nimmt mit dem Überschuss und der Konzentration der Lauge zu.¹ Die Ausbeute an KBiO_3 nimmt mit der Konzentration der Lauge ab.

menge gleicher Moleküle Wismutsäure und $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dar, was mit meinen Resultaten ja auch in Einklang zu bringen wäre.

Es scheinen somit die Angaben ARPPE's nach dieser Richtung hin nicht ganz korrekt zu sein.

Die ferner von ARPPE beschriebene Methode zur Darstellung von wasserfreiem Pentoxyd durch Anwendung eines geringen Überschusses an Kalilauge konnte weder MUTZ noch SCHRAEDER bestätigen. Ich machte mehrere Versuche, erhielt aber stets Gemenge mit einem bedeutenden Mindergehalt an Sauerstoff. Es scheint somit nicht möglich zu sein, auf diesem Wege zum Wismutpentoxyd zu gelangen.

Fasst man nun die verschiedenen Versuchsbedingungen und die dabei erhaltenen Resultate alle zusammen, so lassen sich dieselben in folgender Tabelle übersichtlich gruppieren.

(Siehe die Tabelle auf S. 102.)

Wie man sieht, lassen sich die meisten der sich widersprechenden Angaben der Litteratur sehr wohl in Einklang bringen. Es ist eben zur Erzielung gleichmäßiger Produkte eine peinlich genaue Angabe und Einhaltung der Versuchsbedingungen unumgänglich. Was nun das Verfahren selbst betrifft, so ist das Einleiten des Chlors eine sehr unangenehme Prozedur, einmal verstopft sich besonders bei den konzentrierten Laugen sehr leicht die Einleitungsröhre und ferner hat man kein Maß für die Menge des gesamten eingeleiteten Chlors. Daher wurde folgender Weg eingeschlagen, welcher diese Mängel nicht besitzt.

2. Versuche mit elektrolytischer Chlorentwicklung.

Der Gedanke, das Chlor in statu nascendi in der Lauge zu haben und damit eine stärker oxydierende Wirkung zu verbinden, außerdem die Möglichkeit, die Menge des sich entwickelnden Chlors ganz in der Hand zu haben und regulieren zu können, sowie die beschriebenen Mängel des Chloreinleitens, veranlaßten mich, das Chlor in der Lauge selbst zu entwickeln, und zwar durch Zusatz von Chlorkalium, das durch die Wirkung eines durch die Flüssigkeit geschickten Stromes in Chlor und Kali zersetzt wird. Auch hierbei wurden systematisch alle Versuchsbedingungen, soweit sie Aussicht auf Erfolg boten, durchprobiert und zeigten sich trotz der

Übereinstimmung der prinzipiellen Resultate doch wesentlich andere Bedingungen und Verhältnisse.

Die Versuche wurden in einer grossen CLASSEN'schen elektrolytischen Platinschale, die etwa 150 ccm bis zum Rand faßt, ausgeführt, und zwar war dieselbe stets als Anode geschaltet. Die Kathode bestand aus einem Platinblech, das zur Verhinderung der Abscheidung metallischen Wismuts durch ein Diaphragma eingeschlossen war. Dieses bestand meist aus einer kleinen Thonzelle, die die besten Resultate lieferte. Bei Anwendung ganz konzentrierter siedender Laugen (spez. Gew. 1.5—1.6) litten diese Zellen allerdings sehr, indem sie stark korrodiert und öfters auch durchlöchert wurden; es konnte dem durch Umwickeln der Zelle mit Pergamentpapier wirksam entgegengetreten werden, doch wuchs dadurch der Widerstand und damit die Badspannung in störender Weise (von 3—5 auf 10—15 Volt). Das Pergamentpapier selbst wurde dabei zwar schwarz, fiel aber nicht ab. An Stelle der Platinkathode wurde später ein Kohlenstab verwendet, da trotz aller Vorsicht, besonders bei korrodierter Zelle, sich manchmal Metall an der Kathode abschied, welches sich mit dem Platinblech legierte und dasselbe zerstörte.

Die Schale (Anodenraum) wurde angefüllt mit der Suspension von Wismutoxyd und Lauge verschiedenster Konzentration und in variierendem Verhältnis, ausserdem wurde Chlorkalium, fein gepulvert, hinzugegeben. Dasselbe vollständig in der Lauge aufzulösen, ist schwierig, auch nicht unbedingt nötig, da es beim Durchgang des Stromes an der Stromleitung teilnimmt und sich dann von selbst löst und dissoziiert. Der Kathodenraum wurde nur mit Lauge gleicher Konzentration angefüllt. Das ganze läßt sich, auf einem Stativ aufgestellt, während der Elektrolyse leicht durch eine untergestellte Flamme auf der gewünschten Temperatur halten. Die Strommessung geschah durch ein technisches Ampèremeter und Voltmeter; zwecks Messung der verbrauchten Strommenge resp. der entwickelten Menge Chlor oder Sauerstoff wurde zeitweilig ein Kupfervoltameter eingeschaltet.

a. Versuche mit Kalilauge.

Als ich eine Suspension von Wismutoxyd in Kalilauge vom spez. Gew. 1.42—1.48, der Kaliumchlorid hinzugefügt war, in der beschriebenen Weise in einer als Anode geschalteten Platinschale siedend elektrolysierte, zeigte es sich, daß nicht, wie beim Einleiten

von Chlor in eine derartige Suspension, das Wismutoxyd sich braun und schliesslich rot färbte, sondern es änderte seine Farbe in keiner Weise, dafür setzte sich ein fester Beschlag von dunkelroter Farbe an der Schale an, während das in der Lauge suspendierte Oxyd mehr und mehr verschwand. Nach Unterbrechung des Stromes wurde die Lauge mit dem noch unveränderten Oxyd abgegossen, und der Schalenbeschlag, welcher fest an der Schale haftete, herausgelöst. Er sah anfangs nicht gleichfarbig aus, da er an manchen Stellen schwarz, an anderen rot erschien; nachdem er jedoch fein gepulvert und mit Wasser behandelt war, wurde er ganz gleichförmig dunkelrot. Eine Probe ward nun mit Wasser gewöhnlicher Temperatur so lange gewaschen, bis das Waschwasser kein Alkali mehr enthielt, dann über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet.

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.0000 g	0.7589 g	$J=0.04811$ g O = 4.81 % O.
1.0000 g	0.7739 g	Bi_2O_3 = 77.39 „ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.2637 g	K_2SO_4 = 14.25 „ K_2O .
1.0000 g	0.0318 g	H_2O = 3.18 „ H_2O .

Sowohl der Sauerstoff- wie der Kaligehalt sind für Kaliumbismutat etwas zu niedrig; es ist das Reaktionsprodukt demnach entweder kein reines Kaliumbismutat, oder aber dieses hat sich schon etwas zersetzt. Da nun LORCH angiebt, daß sein Natriumbismutat ein Waschen mit Wasser von 50° vertrug, ohne daß es sich zersetzte, so wurde eine zweite Probe auf einem Filter mit Wasser von 50° gewaschen. Das Waschen ward mehrere Tage hindurch fortgesetzt, das durchlaufende Wasser war aber noch immer alkalihaltig. Eine Probe nach 5tägigem Waschen ergab:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
1.0000 g	0.6517 g	$J=0.0413$ g O = 4.1 % O.
1.0000 g	0.0663 g	K_2SO_4 = 3.6 „ K_2O .
1.0000 g	0.8814 g	Bi_2O_3 = 88.14 „ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.0434 g	H_2O = 4.34 „ H_2O .

Die Substanz war demnach noch immer nicht alkalifrei, hatte aber bedeutend an Sauerstoff verloren, sie hatte sich also zum Teil schon weiter zersetzt. Eine einfache Formel läßt sich für dieselbe nicht aufstellen. Da das hartnäckige Zurückbleiben von Kali dennoch darauf hinweist, daß ursprünglich ein Kalisalz der Wismutsäure vorlag, das sich mit Wasser von etwa 15° schon in geringem Maße zersetzt haben mochte, so wurden je eine Probe des fein

gepulverten Schalenbeschlags mit Wasser von 0° und eine mit absolutem Alkohol so lange ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit alkalifrei war. Die beiden Präparate sahen ziemlich gleich dunkelscharlach-purpurrot aus. Über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet ergaben sie folgende Zahlen:

I. Präparat mit H_2O von 0° gewaschen.

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.0000 g	0.8077 g	J=0.0509 g	O= 5.09 % O.
1.0000 g	0.7724 g	Bi_2O_3	= 77.2 „ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.2757 g	K_2SO_4	= 14.9 „ K_2O .
1.0000 g	0.0307 g	H_2O	= 3.07 „ H_2O .

II. Präparat mit 99.8%igem Alkohol gewaschen.

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.0000 g	0.8168 g	J=0.0517 g	O= 5.17 % O.
1.0000 g	0.7698 g	Bi_2O_3	= 76.98 „ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.2710 g	K_2SO_4	= 16.12 „ K_2O .
1.0000 g	0.0289 g	H_2O	= 2.89 „ H_2O .

Berechnet man diese beiden Körper wasserfrei, so enthalten sie im Mittel

$$O = 5.28 \%, Bi_2O_3 = 79.4 \%, K_2O = 15.98 \%,$$

was nahezu den für $KBiO_3$ berechneten Zahlen mit

$$O = 5.4 \%, Bi_2O_3 = 78.6 \%, K_2O = 15.9 \%$$

entspricht. Der Schalenbeschlag kann also als reines homogenes Kaliumbismutat angesehen werden.

Behufs Prüfung der Substanz auf einen etwaigen Chlorgehalt wurden mehrere Proben mit Soda erhitzt, sodann die Masse ausgelaugt, die wässerige Lösung mit Salpetersäure angesäuert und schließlich mit Silbernitrat versetzt. Die Proben ergaben entweder die gänzliche Abwesenheit von Chlor, oder nur eine schwache opaleszierende Trübung.

Das Wasser haftete äußerst fest und hartnäckig und war selbst durch 8tägiges Trocknen im ausgepumpten Exsiccator über Phosphorpentoxyd und konz. Schwefelsäure nicht zu entfernen. Indessen ist die Formel



welche 2.9% H_2O verlangt, zu unwahrscheinlich, als dafs man es für chemisch gebunden halten könnte. Auch LOECH fand stets

einen bedeutenden Wassergehalt (zwischen 1 und 2 %) in seinem Natriummetabismutat, hält das Wasser aber auch nur für mechanisch beigemischt und hartnäckig festgehalten.

Auffallend ist es jedoch, daß sich das Kaliumbismutat nicht wie das Natriumsalz mit Wasser von 50° waschen läßt, ohne sich zu zersetzen, ja die Zersetzung beginnt schon mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Um aus dem Kaliumbismutat das Kali zu entfernen, wurde eine Probe des Salzes mit Wasser ausgekocht, indessen konnte selbst nach 8tägigem Kochen bei beständig erneuertem Wasser in der überstehenden Flüssigkeit noch Kali nachgewiesen werden. Das Auskochen wurde schließlich unterbrochen, die Substanz gesammelt und über P_2O_5 und H_2SO_4 getrocknet.

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.0000 g	0.6617 g J=0.0417 g O= 4.17 % O.		
1.0000 g	0.889 g Bi_2O_3	= 88.9	„ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.0460 g K_2SO_4	= 2.5	„ K_2O .
1.0000 g	0.0401 g H_2O	= 4.01	„ H_2O .

Diese Zahlen ergeben, daß durch Kochen des Bismutats mit Wasser sämtliches Kali kaum oder nur äußerst langsam herausgezogen werden kann, die Substanz dabei aber beträchtlich an Sauerstoff verliert.

Diese Beobachtung stimmt mit der von LORCH überein, dessen Natriumbismutat durch Kochen mit Wasser ebenfalls den größten Teil seines aktiven Sauerstoffes verlor. Wenn MUIR allein durch Auskochen seines Reaktionsproduktes, das nicht einmal reines Bismutat war, die Wismutsäure erhalten haben will und dafür fast genau stimmende analytische Daten beibringt, so können diese kaum richtig sein, da es nach meinen Versuchen unmöglich erscheint, selbst aus reinem Bismutat, auch nur annähernd durch Auskochen mit Wasser die freie Säure zu erhalten. Eine Sauerstoffbestimmung hätte MUIR von der Unrichtigkeit dieser seiner Angabe sofort überzeugt.

Es wurde nun versucht, das Kali in gleicher Weise, wie aus dem auf chemischem Wege erhaltenen Produkt, durch Salpetersäure zu entfernen. So wurde eine Probe des Salzes mit konz. Salpetersäure ganz kurz aufgeköcht, wobei die Farbe in ein helles Scharlachrot übergeht, dann mit verdünnter Salpetersäure und schließlich mit Wasser nachgewaschen. Eine geringe Zersetzung der gebildeten Wismutsäure zu orangegelbem $Bi_2O_3 \cdot 2H_2O$ ist dabei nicht zu ver-

meiden, wenn alles Kali entfernt werden soll, wie mich zahlreiche Versuche unter Bestimmung des jedesmaligen Sauerstoffgehaltes belehrten. Da aber das $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ spezifisch leichter ist, so kann es zum größten Teil von der schweren, scharlachroten Wismutsäure durch Abschlämmen, am leichtesten mit Hilfe einer Centrifugal-schleuder, getrennt werden.

Ich konnte auf diese Weise ein Produkt erzielen, das nur ganz geringe Mengen $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beigemengt enthält. Die Analyse eines so erhaltenen Präparats ergab:

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.0000 g	Volumetrisch (auf 15° und 760 mm reduziert):		
	43.2 ccm O = 0.617 g O = 6.17 % O.		

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.0000 g	0.9179 g J = 0.05817 g O = 5.82 % O.		
1.0000 g	0.9029 g Bi_2O_3	= 90.3	„ Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.0395 g H_2O	= 3.95	„ H_2O .

Da die Wismutsäure O = 6.2 % Bi_2O_3 = 90.2 % und H_2O = 3.5 % erfordert, so enthält vorliegende Substanz etwa 95 % HBiO_3 .

Ich habe die mannigfachsten Versuche angestellt, um ganz reine Wismutsäure zu erzielen, doch waren die oben angegebenen die besten Resultate. Es zeigte sich am günstigsten, ganz starke kochende Salpetersäure anzuwenden, aber nur so kurz, daß sich eben das Kali herauslöst und das durch Einwirkung der Salpetersäure auf HBiO_3 sich bildende $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gerade noch lösen kann. Es läßt sich das nur empirisch und durch Übung erreichen. Bei der Säurebehandlung findet auch eine Sauerstoffentwicklung statt, diese muß aber nicht, wie LOBCH meint, notwendigerweise zu sauerstoffärmeren Produkten führen, sondern der Sauerstoff rührt von dem Teil der Substanz her, welcher sich unter Sauerstoffabgabe zersetzt, dabei aber in Lösung geht. Es sind dies immerhin ca. 20 % der ursprünglichen Menge.

Wendet man schwächere Säure an, so hat sich, bis alles Kali entfernt ist, zu viel $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gebildet, das sich in der schwachen Säure nicht schnell genug löst.

Nach den Angaben MUR's konnte ich, ohne das beigemengte Tetroxyddihydrat durch Schlämmen zu entfernen, nicht zu dessen günstigen Resultaten gelangen.

Bei längerer Einwirkung heißer, nicht zu starker Salpetersäure (spez. Gew.) 1.3) resultiert als Endzersetzungsprodukt in einer Ausbeute von 40—50 % der angewandten Menge — das übrige ist unter

Sauerstoffabgabe in Lösung gegangen, als orangegelbes Pulver das schon mehrfach erwähnte Tetroxyddihydrat $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.0000 g	0.5065 g J=0.0821 g O=	3.21 %	O.
1.0000 g	0.8927 g Bi_2O_3	= 89.27 „	Bi_2O_3 .
1.0000 g	0.0708 g H_2O	= 7.08 „	H_2O .

Berechnet für $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
3.1 % O, 89.9 % Bi_2O_3 und 6.9 % H_2O .

Das gleiche Produkt entsteht auch bei der Einwirkung warmer Essigsäure auf HBiO_3 ; das von HOFMANN und GEUTHNER beschriebene, auf diese Weise erhaltene, Bi_4O_9 (wasserfrei) konnte niemals erhalten werden.

Erhitzt man das wismutsaure Kalium $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, so geht bis etwa 120° zuerst das zurückgehaltene Wasser weg, dann wird die Substanz schwarz und bei etwa 300° , nachdem 2 Atom Sauerstoff entwichen sind, bleibt eine gelblichweiße Substanz zurück, deren Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ ist. Ob diese nun chemisch gebunden sind, oder als Gemenge nebeneinander liegen, das konnte ich nicht definitiv entscheiden; jedenfalls war die Masse äußerst hygroskopisch, zog aus der Luft Wasser an und zersetzte sich mit diesem unter Erwärmen zu KOH und Bi_2O_3 . Durch kaltes Wasser liefs sich das Kaliumoxyd völlig ausziehen, so dafs, wenn eine chemische Verbindung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} = \text{KBiO}_3$ bestanden, diese nur ganz locker ist und schon durch Wasser zersetzt wird. Dafs sich alles K_2O mit Wasser quantitativ ausziehen läfst, zeigt folgende Analyse:

$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} = 0.9198$ g. Diese wurden mit Wasser ausgelaugt. Im Filtrat gefunden (durch Eindampfen mit Schwefelsäure) 0.2694 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.1428$ g K_2O . Im Rückstand durch Lösen in Säure, Füllen mit Ammoniumkarbonat und Glühen: 0.7713 g Bi_2O_3 .

Zur Darstellung des $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ war das mit Wasser von 0° ausgewaschene Produkt von S. 30 gewählt; es wurden dort gefunden 14.9% K_2O und 77.24% Bi_2O_3 , was sehr gut mit obigen Zahlen übereinstimmt.

Es sei noch bemerkt, dafs dort das Kali aus dem Filtrat vom Schwefelwismut bestimmt wurde, welch' letzteres aus der bei der Sauerstoffbestimmung zurückbleibenden sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden war.

Völlig absoluter Alkohol blieb beim Waschen des $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ frei von Alkali, indessen ist auch Kaliumoxyd nicht in demselben

löslich. Es war mir somit nicht möglich, diese interessante Frage zu entscheiden.

Eine zweite interessante Erscheinung zeigte sich beim Erhitzen der Wismutsäure, nicht indessen bei dem Kalisalz. Bei einer Temperatur von 100—120° verliert die Wismutsäure ihr Hydratwasser, die Farbe geht von rot in braun und schliesslich in schwarz über, unter allmählicher Sauerstoffabgabe. Erhitzt man nun vorsichtig weiter, so wird bei etwa 300° die ganze Masse plötzlich intensiv ziegelrot und erst bei 400—500° etwa weicht diese rote Farbe der gewöhnlichen gelblichen Färbung glühenden Oxyds. Unterbricht man jedoch das Erhitzen bei 300°, wenn die Substanz die ziegelrote Farbe angenommen hat und lässt sie erkalten, so bleibt ein Oxyd von leuchtend goldgelber Farbe zurück; dasselbe wird beim erneuten Erhitzen auf 300° wieder feuerrot und beim Erkalten wieder goldgelb. Es erwies sich analysiert als reines Trioxyd und scheint nur eine allotropische Modifikation des gewöhnlichen Trioxydes zu sein. Unter dem Mikroskop zeigte es vielleicht etwas krystallinischeres Aussehen als das gewöhnliche Oxyd. Setzt man es dem Sonnenlicht aus, so verliert es schon nach wenigen Tagen plötzlich seine schöne Farbe und geht in die gewöhnliche schmutzig gelblich-weiße Trioxydfärbung über; gleichzeitig verliert es auch die Eigenschaft, beim Erhitzen auf 300° rot zu werden. Eine luftdicht verschlossene und dunkel gehaltene Probe blieb durch zwei Monate hindurch unverändert, verblasste aber dann auch allmählig. Es ähnelt diese Erscheinung der Eigenschaft des Quecksilberoxyds, durch Erhitzen aus Mercuronitrat als rote allotrope Modifikation zu entstehen, die aber leicht in die gewöhnliche gelbe Form des Quecksilberoxyds übergeht. Merkwürdigerweise ist diese Eigentümlichkeit der Wismutsäure weder von MÜLLER noch von anderen beobachtet worden, doch beschreiben OTTO¹ und SCHIFF² etwas ähnliches beim Oxydhydrat, nämlich, dass man durch schwaches Erhitzen desselben ein sehr schön gelbes Anhydrid erhalte, das indessen am Licht sehr bald milsfarbig werde.

Für die Bildung des wismutsauren Kaliums als festen Schalenbeschlag wurden nun die Versuchsbedingungen ausprobiert und dabei folgendes festgestellt. Vor allem zeigte es sich, dass es nicht, wie beim Einleiten von Chlor, nötig ist, einen so grossen Überschuss

¹ *Lehrbuch* 3, 622.

² *Ann. Chem. Pharm.* 1861, 335.

an Kali im Verhältnis zum Wismutoxyd zu nehmen und erwies sich das Verhältnis $\text{KOH} : \text{Bi}_2\text{O}_3 = 5-7 : 1$ als völlig ausreichend. Was die Menge des Zusatzes an Chlorkalium anbetrifft, so genügt auf je 1 g Bi_2O_3 1—1.5 g KCl. Wurde ein großer Überschuss von Chlorkalium zugegeben und lange elektrolysiert, so daß also freies Chlor in statu nascendi auf das Kaliumbismutat wirkte, so war die Oberfläche des Schalenbeschlags glänzend blauschwarz, welche Färbung zwar beim Auswaschen mit Wasser verschwand, doch hielt die Substanz auch dann noch hartnäckig Chlor fest, welches erst bei der Behandlung mit Salpetersäure entwich. Dieser blauschwarze Körper scheint eine additionelle Verbindung von Chlor mit Bismutat zu sein, die aber durch Wasser zerstört wird. Gab man zu unausgewaschenem, also unterchlorigsaures Alkali enthaltendem Bismutat etwas Essigsäure, so wurde die rote Substanz durch das freiwerdende Chlor zuerst schwarz und erst auf Hinzugabe von Wasser hellscharlachrot. Die leichte Zersetzlichkeit dieser schwarzen Verbindung, sowie das Mislingen der Versuche, diesen Körper von dem nichtchlorierten Teil zu trennen, verhinderte eine analytische Bestimmung und die Eruiierung seiner Zusammensetzung. Übrigens geben auch Brom und Jod solche schwarze Körper, die sich ganz analog den Chlorbismutaten verhalten.

Die Stromstärke, und damit auch die langsame oder schnelle Chlorentwicklung und Bildung von Bismutat übt keinen prinzipiellen Einfluß auf das Resultat aus, wird jedoch die Stromdichte größer als 300—400 Amp. pro Quadratmeter Anodenoberfläche, so verliert der Schalenbeschlag seine dichte und feste Beschaffenheit, wird locker und schwammig und ist dann infolge eingeschlossenen Trioxyds unhomogen. Das spez. Gew. der Lauge darf unbeschadet zwischen 1.4 und 1.5 schwanken, ganz gleichmäßig läßt sie sich ohnedies nicht halten, da durch das Zersetzen von Chlorkalium, sowie durch Wasserverdampfung die Konzentration bedeutend zunimmt. Wählt man gleich zu Beginn der Elektrolyse schon eine Kalilauge von 1.52 spez. Gew. und darüber, so wird der Niederschlag nicht so schön, auch ist die Ausbeute schlechter. Schon ARPPE beobachtete, daß bei der Darstellung seiner Wismutsäure etwas Wismut in der konz. Lauge gelöst enthalten war, welches auf Verdünnen mit Wasser hin als gelblichweißer Niederschlag ausfiel. Er hat denselben nicht näher untersucht, hält ihn aber für eine Verbindung von Wismutsäure mit wismutsaurem Kali. Auch ich fand, daß beim Eingießen der von dem Schalenbeschlag getrennten und von nicht-

oxydiertem Bi_2O_3 durch Asbest abfiltrierten Lauge in Wasser ein weißlicher, voluminöser Niederschlag entstand. Derselbe wurde ausgewaschen und näher untersucht. Er enthielt geringe Mengen aktiven Sauerstoffes, doch zu wenig, als daß er einer homogenen Verbindung entsprochen hätte, der Rest war Oxydhydrat. Ich versuchte nun, ob Wismutoxyd in konz. Kalilauge löslich ist, was nach STROMEYER¹ auch beim Kochen nicht der Fall sein soll. Dabei zeigte es sich, daß in einer derartig starken Lauge Bi_2O_3 wohl löslich ist, wenn auch nur sehr wenig. Beim Verdünnen mit Wasser fällt dann ein weißer, voluminöser Niederschlag aus; derselbe erwies sich als alkalifrei und bestand aus Wismutoxydhydrat. Da aber aus der von dem Bismutat abgegossenen Lauge ein Oxydhydrat ausfiel, das aktiven Sauerstoff enthält, so mußte notwendigerweise auch ein höheres Oxyd in Lösung gegangen sein. Es wurde versucht, reines Kaliumbismutat mit einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.55 zu kochen, dabei ging in der That ein, wenn auch geringer, Teil des Bismutats in Lösung und fiel beim Erkalten sowohl, als auch beim Verdünnen mit Wasser als schwefelgelber, sehr voluminöser Niederschlag aus. Derselbe wurde gesammelt, mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen, bis das Waschwasser alkalifrei war, sodann über Phosphorperoxyd und konz. Schwefelsäure getrocknet. Er war dabei viel dunkler geworden, und sah jetzt gelb-orange aus. Bei der Analyse erwies er sich als völlig kalifrei und ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
0.2258 g	0.1065 g J	0.00669 g O	= 2.96 % O.
0.2258 g	0.2001 g Bi_2O_3		= 88.8 „ Bi_2O_3 .
0.2085 g	0.0147 g H_2O		= 7.0 „ H_2O .

Es scheint mithin dieser Körper $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu sein, der 6.9% H_2O , 89.9% Bi_2O_3 und 3.1% O erfordert, derselbe, der durch längere Einwirkung von konz. Salpetersäure auf HBiO_3 resp. KBiO_3 resultiert. Hieraus folgt, daß Wismutoxydhydrat in der Siedhitze durch verdünntes Alkali schon in das wasserfreie Oxyd umgewandelt wird, dieses durch konz. Lauge jedoch in geringem Maße aufgelöst wird und daraus als Oxydhydrat wieder ausfällt.

Wismutsäure löst sich in derselben Lauge unter Abgabe eines Atoms Sauerstoff und fällt aus der Lösung als $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus. — Der nicht in Lösung gegangene Rückstand des Bismutats hat sich

¹ *Pogg. Ann.* 26, 558.

durch das Kochen mit Lauge aber ebenfalls verändert, er wurde kaffeebraun, und konnte durch Auswaschen nicht wieder das rote Kaliumbismutat erhalten werden. Die Substanz, die vorher 5.2% Sauerstoff enthalten, hatte, wie die Analyse ergab, auch Sauerstoff verloren.

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
1.0000 g	0.7387 g	J = 0.0465 g	O = 4.65 % O.
1.0000 g	0.8281 g	Bi ₂ O ₃	= 82.81 „ Bi ₂ O ₃ .
1.0000 g	0.1748 g	K ₂ SO ₄	= 9.42 „ K ₂ O.
1.0000 g	0.0145 g	H ₂ O	= 2.9 „ H ₂ O.

Eine einheitliche Verbindung stellt der Körper wohl kaum dar; eher stimmt er mit den von HOFMANN gefundenen Körpern überein, was sich ja auch erklären läßt, da in beiden Fällen Bismutat mit überschüssigem Alkali gekocht wurde.

Fasst man diese Verhältnisse alle zusammen, so dürften für die Darstellung von wismutsaurem Kalium folgendes die günstigsten Bedingungen sein: Auf je 10 g Wismutoxyd 150 g Kalilauge vom spez. Gew. 1.42—1.45 und 15 g Kaliumchlorid. Die günstigste Temperatur ist einige Grad unter dem Siedepunkt der Lauge. Man elektrolysiert unter öfterem Umrühren bei einer Stromdichte $D = 2$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm², bis der größte Teil des suspendierten Oxyds sich niedergeschlagen hat. Man kann, ohne den Niederschlag abzulösen, in derselben Schale bei frischer Beschickung eine zweite Elektrolyse ansetzen, wobei man erst kalt elektrolysiert und dann allmählich erwärmt, und so eine feste kompakte Schicht von mehreren Millimeter Stärke und 20—30 g Gewicht erhalten.

Bei Einhaltung der günstigsten Bedingungen ist die Ausbeute fast quantitativ, wie folgende Versuche zeigen.

a. Dauer der Elektrolyse 15 Minuten.

$D = 2 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm²; Spannung anfangs 5 Volt bis auf 10 Volt steigend.

Zunahme der Kathode des eingeschalteten Kupfervoltameters = 1.0218 g, diesen entspräche ein elektrochem. Äquivalent von 0.258 g O (1 Amp.-Stunde = 1.684 g Cu = 0.299 g O).

Auf der Schale niedergeschlagen 4.50 g Bismutat. Diese enthalten 0.2340 g aktiven Sauerstoff, also über 90 % der Theorie.

b. Dauer der Elektrolyse 20 Minuten.

$J = 2$ Amp. ($D = 2 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm²).

Spannung: 8 Volt steigend auf 8 Volt.

Zunahme der Kathode des Kupfervoltameters = 1.8842 g Cu = 0.349 g O.

Es haben sich niedergeschlagen 6.442 g KBiO₃ = 0.335 g O = 96 % der Theorie

Man kann somit in einer Schale, die ca. 150 g Lauge bequem faßt, bei einer Oberfläche von ca. 100 ccm mit einem Strom von 2 bis 3 Amp. in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde 10 g Bi_2O_3 fast vollständig in KBiO_3 überführen.

Diese Methode hat aber vor dem Verfahren des Chloreinleitens ganz bedeutende Vorteile. Das lästige Entwickeln des Chlors und der grofse notwendige Überschufs an Lauge fallen hierbei weg und schliefslich gelangt man hier zu einem konstanten einheitlichen Körper, dort aber nur zu einem Gemenge, aus dem das Salz nicht isoliert werden kann.

Wendet man statt der Lauge vom spez. Gew. 1.4 und darüber eine solche vom spez. Gew. 1.37 an, so verläuft die Reaktion in anderer Weise. Es bildet sich dann nur wenig Schalenbeschlag, das suspendierte Oxyd bleibt nicht gelb, wie bei den vorigen Versuchen, sondern färbt sich bald orange und schliefslich braun.

Der Schalenbeschlag, von der Suspension getrennt und mit eiskaltem Wasser gewaschen, erwies sich analysiert als KBiO_3 . (Eine Sauerstoffbestimmung ergab 5.17% O.)

Das in der Lauge suspendierte braune Produkt wurde ausgewaschen, bis das Waschwasser alkalifrei war, erschien aber unter dem Mikroskop unhomogen. In konz. Salpetersäure löste es sich vollständig auf, mit verdünnter Salpetersäure digeriert, oder, mit kaltem Eisessig gewaschen, hinterblieb ein dunkelbrauner homogener Körper, über Phosphorpentoxyd und konz. Schwefelsäure getrocknet ergab derselbe:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.5000 g	0.2659 g J	$\text{O} = 3.86\% \text{ O.}$
0.5000 g	0.4825 g Bi_2O_3	$= 96.5 \text{ „ } \text{Bi}_2\text{O}_3.$
0.8011 g	0.0011 g H_2O	$= 0.14 \text{ „ } \text{H}_2\text{O.}$

Es ist somit Wismuttetroxyd Bi_2O_4 , für das sich 3.3% O und 96.7% Bi_2O_3 berechnen.

Verringert man die Konzentration der Lauge noch weiter bis zum spez. Gew. 1.05, so bildet sich bei der Elektrolyse gar kein roter Schalenbeschlag mehr, dagegen wird das ganze suspendierte Oxyd braun. Es konnte jedoch nicht erreicht werden, dafs das suspendierte Reaktionsprodukt völlig homogen und frei von unoxydiertem Trioxyd war. Durch Behandeln mit verdünnter warmer Salpetersäure oder kaltem Eisessig resultierte auch hier Bi_2O_4 .

Wie ersichtlich, ist bei Anwendung von verdünnten Laugen das Resultat genau dasselbe, wie beim Einleiten von Chlor; ein Schalen-

beschlag von Tetroxyd konnte auf diese Weise nicht erzielt werden. Immerhin ist auch diese Methode zur Darstellung von Tetroxyd weit angenehmer als die rein chemische. Die Stromdichte betrug auch hier zwischen 200 und 300 Amp. pro Quadratmeter und wurden auf je 10 g Bi_2O_3 , 100—150 g KOH und 10—15 g KCl angewandt.

Das Tetroxyd konnte übrigens auch ohne Diaphragma erhalten werden, doch war die Ausbeute dabei schlecht, da der größte Teil des Wismuts sich als schwammiges Metall an der Kathode abschied. Wie das eingeleitete, so wirkt auch das elektrolytisch entwickelte Chlor auf in kalter Lauge suspendiertes Wismutoxyd so gut wie gar nicht ein und erst beim Erwärmen bilden sich, je nach Konzentration der Lauge, Tetroxyd oder Bismutat oder beides.

b. Versuche mit NaOH.

Ich versuchte nun auf demselben Wege auch das Natriumbismutat darzustellen und elektrolysierte zu diesem Zwecke zuerst eine siedende Suspension von Bi_2O_3 in Natronlauge vom spez. Gew. 1.48 mit einer Stromdichte $D = 2$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm².

Im Gegensatz zur Kalilauge bildete sich aber kein oder nur verschwindend wenig Schalenbeschlag und das suspendierte Oxyd färbte sich allmählich rotbraun. Als es sich nicht weiter veränderte, goss ich die Suspension in Wasser, dabei verwandelte sich das rote Oxyd in einen hellgelben Körper, der indessen nach dem Auswaschen und Trocknen sich als unhomogen erwies. Durch Aufkochen mit heißem Wasser oder durch Behandeln mit sehr verdünnter Essigsäure änderte das hellgelbe, ziemlich voluminöse Produkt sein Aussehen, es wurde hell- bis dunkelbraun und setzte sich zu Boden nieder. Leider konnte auch auf diese Weise kein einheitliches Produkt erhalten werden. Behandelt man das durch Eingießen in Wasser gelb gewordene Produkt mit stärkerer Säure, so löst es sich unter Sauerstoffabgabe auf. Ich fand ferner, daß Wismutoxyd in konzentrierter Natronlauge bedeutend leichter löslich ist als in Kalilauge und daraus beim Eingießen in Wasser als Hydrat wieder ausfällt. Es ist daher anzunehmen, daß auch das gebildete Natriumbismutat sich in größerer Menge in Natronlauge löst und daraus analog dem Kaliumbismutat als ein Hydrat sich wieder ausscheidet. Es bestände demnach der durch die Einwirkung von Wasser auf die rote Suspension — welche ein Gemisch von Natriumbismutat und Trioxyd etc. darstellt — entstandene gelbe Körper aus einem Gemenge von verschiedenen Oxydhydraten, die ja alle mehr oder

weniger von gelber bis roter Farbe sind. Kocht man das noch etwas alkalihaltige Produkt mit Wasser, so erfolgt eine teilweise Wasserabgabe, behandelt man es mit verdünnter Säure, so lösen sich die niederen Oxydhydrate zum Teil auf, daher ein dunkleres, sauerstoffreicheres Produkt zurückbleibt. Wie schon erwähnt, konnte auf diese Weise kein homogenes Produkt erhalten werden. Daß der Körper sich in starker Salpetersäure auflöst, stimmt mit der Angabe von LOECH überein, daß Natriumbismutat durch Säuren zersetzt und aufgelöst wird.

Es verhalten sich demnach die Kalium- und Natriumverbindungen der Wismutsäure durchaus verschieden.

3. Die oxydierende Wirkung des elektrischen Stromes auf Wismutsalzlösungen.

Im Anschluß an die beschriebenen Versuche, das Einleiten von Chlor zwecks Darstellung von Superoxyden durch elektrolytische Chlorentwicklung zu ersetzen, wurden jetzt noch einige Versuche angestellt, welche dahin zielten, Superoxyde aus Wismutsalzlösungen durch die oxydierende Wirkung des Stromes zu erhalten. LOECH hat nach dieser Richtung hin schon die verschiedensten Versuche gemacht, ohne irgend ein Resultat zu erzielen; er konnte auch das bereits 1870 von WERNICKE beschriebene, auf diesem Wege dargestellte $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nicht erhalten.

a. Das Superoxyd von WERNICKE.

Nach den Angaben WERNICKE's wurde Wismutoxydhydrat in alkalischer Tartratlösung aufgelöst. Ich änderte diese Angaben nur dahin ab, daß nicht in einem Glasgefäß mit zwei Platinblechen als Elektroden gearbeitet wurde, sondern die Wismutsalzlösung befand sich in einer CLASSEN'schen Schale, die als Anode geschaltet war, während als Kathode ein Platinblech fungierte, welches in die Lösung entweder direkt oder von einer Thonzelle umschlossen, eintauchte. Bei einem Strom von 1 Amp. ($D = 1 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm²) schied sich in beiden Fällen ein brauner, in dickerer Schicht schwarz werdender Niederschlag an der Schale ab. Derselbe wog bei beiden Elektrolysen nur einige Decigramm, doch mit Diaphragma wesentlich mehr als ohne solches. Der Beschlag wurde in der gewogenen Schale ausgewaschen und im Exsiccator über P_2O_5 und konz. H_2SO_4 sorgfältig getrocknet.

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.3124 g	0.1563 g	J = 0.00976 g O = 3.17 % O.
0.3124 g	0.3028 g	Bi ₂ O ₃ = 96.95 „ Bi ₂ O ₃ .
0.2891 g	0.0026 g	H ₂ O = 0.89 „ H ₂ O.

Es war mir auffallend, daß WERNICKE sein Bi₂O₄·2H₂O als einen schwarzen Körper beschrieben hatte, während doch das von SOHRADER dargestellte und auch in dieser Arbeit auf die verschiedenste Weise erhaltene Tetroxyddihydrat stets ein gelbes-orangefarbenes Pulver war. Wie obige Analyse zeigt, ist in der That das braune Oxyd WERNICKE's nahezu wasserfrei, wenngleich das Trocknen des auf der Schale feststehenden Niederschlags nicht so leicht ist, als bei einer lockeren Substanz, und kann wohl sicher als das Anhydrid Bi₂O₄ betrachtet werden, für welches sich 3.3 % O und 96.7 % Bi₂O₃ berechnen. Ganz eigentümlich ist die schon von WERNICKE beobachtete und hier ebenfalls bestätigte Thatsache, daß das Tetroxyd sich nur bei geringer Stromdichte abscheidet, bei größerer dagegen der Niederschlag sauerstoffärmer wird, bis schließlich bei ganz hoher Stromdichte sich fast reines Trioxyd abscheidet. In anderen Fällen wird durch größere Stromdichte eine intensivere Oxydation hervorgerufen, hier ist es gerade umgekehrt. Vielleicht hängt diese auffallende Erscheinung damit zusammen, daß bei größerer Stromdichte speziell die Weinsäure in anderer Weise zerlegt wird und dadurch das gelöste Trioxyd sich ausscheidet und als Anion sich ebenfalls an der Anode niederschlägt.

b. Die Superoxyde aus saurer Lösung.

CLASSEN, LUCKOW und SCHUCHT¹ geben an, daß bei der Elektrolyse saurer Wismutsalzlösungen sich an der Anode Superoxyde niederschlagen. SCHUCHT bezeichnet sie als gelbe Wismutsäure. Diese kurze Angabe ohne jeden analytischen Beleg läßt schon a priori vermuten, daß hierbei nicht thatsächlich Wismutsäure entsteht, die auch nicht gelb ist; da aber auch die Zusammensetzung der anderen beobachteten Superoxyde nicht untersucht ist, so wurden die Versuche von mir wiederholt. Wie bei obigen Versuchen wurde die Elektrolyse in einer CLASSEN'schen Schale als Anode und einem Platinblech als Kathode vorgenommen. Da es sich zeigte, daß ohne Anwendung eines Diaphragmas sich aus den verschiedensten

¹ l. c.

Lösungen nur geringe, kaum wägbare Mengen eines Schalenbeschlages bilden und fast alles Wismut als schwammiges Metall sich an der Kathode abschied, so wurde stets mit Hilfe einer Thonzelle gearbeitet, wodurch die Metallabscheidung verhindert war.

Die relativ größten Mengen wurden aus salpetersaurer Lösung erhalten, und zwar wird die Abscheidung durch Kühlen der Lösung begünstigt. Der Niederschlag, der zuerst in der Form der NOBILI'schen Ringe auftritt und zuletzt fest haftet, wird allmählich braun mit einem prachtvollen Bronceglanz. Die größte erhaltene Menge war 0.2 g auf einer ca. 100 qcm großen Fläche aus einer 5 g Bi_2O_3 haltenden Lösung. Konzentration und Stromdichte scheinen wenig Einfluss zu haben. Die Analyse des in der gewogenen Schale gewaschenen und getrockneten Beschlages ergab:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.2093 g	0.1134 g	$J = 0.0073 \text{ g O} = 3.5 \% \text{ O.}$
0.2093 g	0.1991 g	$\text{Bi}_2\text{O}_3 = 95.13 \% \text{ Bi}_2\text{O}_3.$

Berücksichtigt man die bei so kleinen Mengen unvermeidlich großen Versuchsfehler, so kann man das Oxyd für Bi_2O_3 ansprechen. Berechnet für Bi_2O_3 : 3.3 % O; 96.7 % Bi_2O_3 .

Versucht wurden noch Elektrolysen mit schwefelsaurer, essigsaurer und milchsaurer Lösung. Erstere ergab ein Produkt gleichen Aussehens wie das aus salpetersaurer Lösung, doch war die Menge für eine Bestimmung zu gering. Aus milchsaurer Lösung konnte gar kein Beschlag erzielt werden; wohl infolge der schlechten Leitfähigkeit der Milchsäure fand dabei ein starkes Wandern der Flüssigkeit vom Anoden- zum Kathodenraum statt.

4. Versuche mit Baryumsuperoxyd.

Analog den Versuchen LORCH's mit Natriumsuperoxyd als Oxydationsmittel versuchte ich Baryumsuperoxyd auf Wismutoxyd wirken zu lassen und so zu einer höheren Oxydationsstufe des Wismuts zu gelangen. Folgende Versuche wurden angestellt:

1. Bi_2O_3 mit BaO , im Überschuss geschmolzen.
2. Bi_2O_3 in KOH mit BaO , gekocht.
3. Bi_2O_3 in Barythydratlösung mit BaO , gekocht.
4. Bi_2O_3 und BaO , in konz. Barythydratlösung suspendiert und in der Siedhitze Chlor eingeleitet.

Alle diese Versuche hatten völlig negative Resultate, es fand keine Oxydation des Wismutoxyds statt.

5. Versuche mit Kaliumpersulfat.

Gänzlich unversucht war auch die Wirkung von Kaliumpersulfat auf Wismutoxyd.

Nicht oxydierend wirkte Kaliumpersulfat auf Wismutsalzlösungen, weder auf saure noch neutrale.

Wurde dagegen Wismutoxyd in Kalilauge suspendiert und mit einem Überschuss von Persulfat versetzt, und nun erwärmt, so ging die helle Farbe des Oxyds rasch in gelb, braungelb und schliesslich in ein dunkles schwarzbraun über. Als sich die Farbe weder durch Hinzugabe neuen Persulfats noch durch längeres Kochen veränderte, wurde das Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser alkalifrei war, was in kurzer Zeit zu erreichen ist. Nach dem Trocknen war der Körper einfach braun, doch unter dem Mikroskop sehr unhomogen.

Er enthielt auch nur 1.8% aktiven Sauerstoff, wie die Analyse einer Probe ergab. In konz. Salpetersäure löste er sich rasch und vollständig auf. Deshalb wurde eine Probe mit verdünnter Salpetersäure in gelinder Wärme digeriert und eine zweite mit kaltem Eisessig eine Zeit lang ausgeschüttelt. Das Endprodukt war in beiden Fällen ein auch unter dem Mikroskop fast ganz homogenes, kaffeebraunes Pulver, das über Phosphorpentoxyd und konz. Schwefelsäure getrocknet wurde.

1. Mit verdünnter HNO_3 behandelt:

Angewandte Substanz:	Gefunden:
1.0000 g (durch Titration mit H_2O_2)	0.0337 g O = 3.37 % O.
1.0000 g 0.9592 g Bi_2O_3	= 95.9 „ Bi_2O_3 .

2. Mit Eisessig behandelt:

Angewandte Substanz:	Gefunden:
1.0000 g 0.5128 g J = 0.0325 g O	= 3.25 % O.
1.0000 g 0.9648 g Bi_2O_3	= 96.48 „ Bi_2O_3 .

Gefunden im Mittel:	Berechnet für Bi_2O_3 :
O = 3.31 %	= 3.3 %
Bi_2O_3 = 96.19 „	= 96.7 „

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass hier wasserfreies Tetroxyd vorliegt, und bietet also Kaliumpersulfat ein neues Mittel, dieses Oxyd mit Leichtigkeit darzustellen.

Es wurde nun untersucht, ob durch Änderung der Konzentration der Lauge, oder des Verhältnisses der Lauge zum Wismutoxyd, oder der Menge des Persulfats noch ein anderes Produkt erhalten

werden könnte, doch resultierte stets derselbe braunschwarze Körper, indessen nie ganz rein, sondern stets mit mehr oder weniger Bi_2O_3 gemischt. Auch wiederholtes Behandeln mit frischer Lauge und weiterem Persulfat vermochte nicht alles Oxyd in Tetroxyd zu verwandeln. Ganz starke Lauge vom spez. Gew. 1.4 und aufwärts ist ungünstig für die Darstellung. Am besten erwies sich eine verdünnte Kalilauge vom spez. Gew. 1.1—1.35 und ein allmähliches Zusetzen von Persulfat unter gleichzeitigem gelinden Sieden des Gemisches.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1897 bis zum August 1898 im Elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. v. KNORRE, welcher die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und mich bei der Ausführung derselben mit seinem Rat unterstützte, den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Dr. FRANZ PETERS danke ich für das meinen Versuchen entgegengebrachte Interesse.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1899.

Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse.

Von

F. A. GOOCH und MARTHA AUSTIN.¹

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit aus diesem² Laboratorium wurde gezeigt, daß bei der Fällung von Mangan durch Phosphorsalz unbedingt Ammonchlorid oder ein anderes Ammonsalz zugegen sein muß, wenn die Zusammensetzung des Niederschlages mit der theoretischen Formel MnNH_4PO_4 übereinstimmen soll.

Es wurde auch nachgewiesen, daß der lösende Einfluß des Ammoniumchlorids auf das gefällte Ammoniummanganphosphat kaum merkbar ist, wenn sich ein Überschufs des Fällungsmittels in Lösung befindet.

Die in dieser Arbeit beobachteten Verhältnisse legen den Gedanken nahe, daß nicht durch mechanische Verunreinigung oder wechselnde Löslichkeit — eine Erklärungsweise, die von einem von uns in einer früheren Arbeit³ vertreten wurde — sondern durch die chemische Zusammensetzung des Niederschlages die Abweichungen in dem Gewicht des beim Glühen des ähnlichen Magnesiumsalzes, des Ammoniummagnesiumphosphats, erhaltenen Rückstandes zu erklären seien, wenn die Fällung entweder in der Lösung des Magnesiumsalzes durch überschüssiges Phosphat oder in der Lösung eines löslichen Phosphats durch überschüssiges Magnesiumsalz ausgeführt wurde.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Journ. Am. Soc. [Sill.]* 6, 288. *Z. anorg. Chem.* 18, 399.

³ *Am. Chem. Journ.* 1, 391.

Fällung des Ammonmagnesiumphosphats durch einen Überschufs von Phosphatlösung.

Es wurde zunächst die Fällung des Magnesiumsalzes durch einen Überschufs von Phosphatlösung studiert. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von reinem Magnesiumnitrat in der folgenden Weise hergestellt. Reines Magnesiumoxyd des Handels wurde in einem geringen Überschufs von Salzsäure gelöst, sodann wieder mit einem Überschufs von Magnesiumoxyd gekocht und durch Filtration von dem Überschusse sowie von Spuren von Eisen und von Metallen der anderen Gruppen getrennt; die Lösung wurde mit Ammonkarbonat gefällt und der Niederschlag durch wiederholtes Auskochen und Filtrieren gereinigt, bis in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gab. Das gefällte Karbonat löste man fast völlig in Salpetersäure auf, kochte die Lösung mit einem Überschufs von Karbonat (um Spuren von Baryum, Strontium und Calcium zu entfernen), filtrierte und verdünnte auf ein bestimmtes Volumen. Zur Bestimmung des Titors der Lösung hätte es nahe gelegen, ein abgemessenes Volumen zu verdampfen und den Rückstand zu verglühen; doch da RICHARDS und ROGERS¹ nachgewiesen haben, daß das so dargestellte Magnesiumoxyd eine gewisse Menge Stickstoff und Sauerstoff festhält, wodurch eine Gewichtserhöhung verursacht wird, wurde das Nitrat in Sulfat übergeführt und als solches gewogen, indem entweder ein bestimmtes Volumen in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne gedampft, zu Oxyd verglüht und durch Schwefelsäure in Sulfat verwandelt wurde, oder aber indem das Nitrat durch Erhitzen mit halbverdünnter Schwefelsäure direkt in Sulfat übergeführt wurde. Bei dieser Behandlung wurde der Überschufs der Säure dadurch entfernt, daß der Platintiegel derart auf einem Porzellanring oder Dreifuß in einen Porzellantiegel gesetzt wurde, daß die Wände des inneren Tiegels überall 1 cm von den Wänden und dem Boden des äußeren Tiegels abstanden.

Der Säureüberschufs läßt sich dann leicht entfernen, und der äußere Tiegel kann bis auf Rotglut erhitzt werden, ohne daß man eine Zersetzung des Magnesiumsulfats zu befürchten hätte.

Die Resultate dieser Versuche, bei denen $O = 16$, $Mg = 24.3$, $N = 14.03$, $S = 32.06$ angenommen wurde, sind in der folgenden Tabelle enthalten.

¹ *Am. Chem. Journ.* 16, 567.

Tabelle I.

MgSO ₄ erhalten durch Überführung von geglühtem MgO in das Sulfat	MgSO ₄ direkt aus 50 ccm Mg(NO ₃) ₂ -Lösung erhalten	Theoretische Menge des im MgSO ₄ enthaltene MgO
g	g	g
0.5748	—	0.1924
0.5739	—	0.1923
—	0.5741	0.1922
—	0.5750	0.1925

Das durch direktes Verglühen des Nitrats erhaltene MgO wog durchschnittlich 0.0010 g mehr als die theoretisch in dem gewogenen Sulfat aus einem gleichen Volumen der Lösung enthaltene Menge.

Bevor wir den Einfluss des Ammoniumchlorids auf die etwaige Zusammensetzung des entstandenen Ammoniummagnesiumphosphats studieren konnten, mußte natürlich zuerst die lösende Wirkung des Ammonsalzes auf dasselbe bei Gegenwart des Fällungsmittels festgestellt werden.

Nach FRESSENIUS löst sich Magnesiumammoniumphosphat in 15293 Teilen kalten Wassers; doch ist es bei der von ihm angewendeten Methode nicht unmöglich, daß der zur Verwendung kommende ursprüngliche Niederschlag lösliche Substanzen enthielt, die auch als Ammoniummagnesiumphosphat betrachtet wurden.¹ Nach KISSEL² ist das Phosphat, von welchem sich in einer Ammoniaklösung 0.0040 g pro Liter und bei Zusatz von 18 g Ammoniumchlorid 0.0110 g lösen, praktisch in dem letzteren Gemisch unlöslich, wenn ein Überschufs von Magnesiummischung zugefügt wird; und HEINTZ³ zeigte, daß ein Zusatz von überschüssigem Natriumphosphat zu der Lösung in der gleichen Weise wirkt.

Quantitative Versuche, bei denen das Verhalten einer Mischung von Ammonchlorid und Magnesiumsalz mit einem unlöslichen Phosphat in schwach ammoniakalischer Lösung untersucht wurde, scheinen nicht zu existieren, obgleich aus rein praktischen Gründen die Anwendung einer schwach ammoniakalischen Lösung und schwach ammoniakalischen Waschwassers der Benutzung einer Mischung von starkem Ammoniak und Wasser (1:3), die gewöhnlich angewendet

¹ Fresenius (6. Aufl.), S. 805.

² Zeitschr. anal. Chem. 8, 173.

³ Zeitschr. anal. Chem. 9, 16.

wird, vorgezogen werden muß. Zur Orientierung für die im folgenden beschriebene Untersuchung wurden daher zunächst Versuche darüber angestellt, welche Mengen von Magnesium sich in Lösung durch Fällen mit Phosphorsalz mit oder ohne Zusatz von Ammonchlorid in schwach ammoniakalischer Lösung nachweisen ließen. Das zu diesen Proben (wie auch das bei der quantitativen Untersuchung) benutzte Ammoniumchlorid wurde gereinigt durch Kochen mit einem geringen Überschuß von Ammoniak, Filtrieren, zwölfstündiges Digerieren mit Phosphorsalz und nochmaliges Filtrieren. Die Resultate folgen in Tabelle II.

Tabelle II.

MgO, angewandt als Nitrat	H(NH ₄)NaPO ₄ . 4H ₂ O angewandt	Volumen	NH ₄ Cl angewandt	Opalisierender Niederschlag
g	g	ccm	g	
{ 0.0008	1.75	100	—	deutlich
{ 0.0008	1.75	500	—	„
{ 0.0008	1.75	100	10	„
{ 0.0008	1.75	500	10	„
{ 0.0008	1.75	500	30	schwach
0.0001	1.75	100	—	deutlich
{ 0.0001	1.75	100	10	„
{ 0.0001	1.75	500	10	schwach
{ 0.0001	1.75	500	60	„

Die Resultate dieser Versuche zeigen, das sogar Mengen von 0.0001 g Magnesiumoxyd in 500 ccm einer schwach ammoniakalischen Lösung, welche 60 g Ammonchlorid¹ enthält, nachgewiesen werden können. Es ist klar, daß die stark ammoniakalischen Flüssigkeiten unter den geschilderten Versuchsbedingungen überflüssig sind. In fast sämtlichen folgenden Versuchen wurden daher schwach ammoniakalische Lösungen und ebensolches Waschwasser benutzt.

In Tabelle III sind die Resultate der Versuche enthalten, die den Einfluß wechselnder Mengen Ammonchlorid und löslichen Phosphat auf die Zusammensetzung des Niederschlages feststellen sollten. Alle

¹ Zufällig wurde gefunden, daß die Gegenwart von nicht allzu großen Mengen von Ammonoxalat (100 ccm einer gesättigten Lösung) die Fällung des Ammonmagnesiumphosphats durch Phosphorsalz nicht stört.

Niederschläge wurden auf Asbest im Filtertiegel gesammelt, mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen und in der üblichen Weise verglüht. Die Fällung war immer eine vollständige; denn wenn die Filtrate mit dem Waschwasser vereinigt nach weiterem Zusatz von Phosphorsalz mehrere Tage lang stehen blieben, so zeigten sich nur ganz undeutliche Spuren eines Niederschlages, die nicht mehr als 0.0001 g betrugen. In den Versuchen der Reihe *A* wurden die Fällungen in der Kälte ausgeführt durch Zusatz eines beträchtlichen Phosphorsalzüberschusses zu einer Magnesiumnitratlösung, die wechselnde Mengen von Ammonchlorid enthielt. Bei den Versuchen Nr. 1—5 war die Flüssigkeit nach Zusatz des Fällungsmittels schwach ammoniakalisch und der Niederschlag wurde unmittelbar nach dem völligen Absetzen abfiltrirt; bei Nr. 6 bis 10 wurde der zuerst gefällte Niederschlag wieder in wenig Salzsäure gelöst und dann nochmals mit verdünntem Ammoniak gefällt (die Operation wurde mehrmals wiederholt), um die krystallinische Struktur des Niederschlages zu verbessern; durch dieses Verfahren wurde natürlich eine geringe Menge Ammonchlorid — wahrscheinlich weniger als 1 g — in die Lösung hineingebracht. Aus den Versuchsdaten ergibt sich, daß die gefundenen Mengen stets etwas zu groß ausfielen, und zwar waren die Fehler um so größer, je größer die verwendeten Mengen Ammonchlorid waren.

Bei den Versuchen der Reihe *B* wurde so gearbeitet, daß die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nach dem Absetzen abgegossen wurde (durch denselben Filtertiegel, der später zur Aufnahme des Phosphats diente) und daß dann das unlösliche Phosphat wieder in Salzsäure gelöst und nach dem Verdünnen durch Zusatz von verdünntem Ammoniak nochmals ausgefällt wurde. Durch diese Entfernung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit nach der ersten Fällung wurde die Hauptmenge des Fällungsmittels und des ursprünglich vorhandenen Ammonchlorids entfernt, so daß der Einfluss dieser Körper bei der nochmaligen Fällung auf ein Minimum reduziert wurde. Durch Zusatz verschiedener Mengen von Ammonchlorid — event. auch durch gänzliches Fortlassen dieses Körpers — wurde es möglich, den individuellen Einfluss desselben in Abwesenheit von überschüssigem Phosphorsalz zu demonstrieren. Es ist auffallend, daß bei den Versuchen Nr. 11 und 12, bei denen nach dem Dekantieren der über dem ersten Niederschlage stehenden Flüssigkeit überhaupt kein Ammonsalz hinzugefügt wurde, die Resultate ideal waren, und daß die positiven Fehler in dem

Masse zunehmen, wie größere Mengen von Ammonsalzen zugesetzt wurden. Die Menge des während der ersten Fällung vorhandenen Ammonsalzes beeinflusst den Fehler bei der schließlichen Fällung nicht, vorausgesetzt, daß dieselbe nicht so bedeutend war, daß nach dem einfachen Dekantieren noch eine so beträchtliche Menge zurückbleibt, daß sie ihren Einfluss bei der zweiten Fällung geltend machen kann.

(Siehe Tabelle III auf S. 127.)

Es ist klar, daß die Plusfehler, welche sich zeigen, wenn entweder Ammonchlorid oder ein lösliches Phosphat im Überschuß vorhanden ist, entweder wegen der krystallinischen Struktur des Niederschlages mechanischen Einflüssen zuzuschreiben sind, oder aber auf Rechnung der Abweichungen des gefällten Ammonmagnesiumphosphats von der idealen Zusammensetzung zu setzen sind, indem sich ein Phosphat bildet, das überschüssiges Ammoniak und infolgedessen ein Minus an Magnesium enthält. Würde in dem Niederschlag eine merkliche Menge von Ammonchlorid eingeschlossen werden, so müßte nach dem Verglühen notwendigerweise Magnesiumchlorid entstanden sein; es ließe sich jedoch bei keinem der Versuche — sogar nicht bei denen, in welchen 60 g Ammonchlorid angewandt wurden — im Rückstande nach dem Lösen in Salpetersäure mit Silbernitrat mehr als eine unwägbare Menge von Chlor nachweisen.

Es wurde außerdem ein besonderer Versuch angestellt, bei dem das nach dem Auflösen des nicht geglühten Niederschlages¹ in Salpetersäure entstehende Silberchlorid gewogen werden sollte; es zeigte sich jedoch, daß dasselbe nicht wägbar war. Wenn bei Gegenwart so großer Mengen von Ammonchlorid in dem Niederschlag keine merkliche Menge eingeschlossen ist, so scheint es auch ausgeschlossen, daß irgend welche beträchtliche Mengen von Phosphorsalz in demselben enthalten sind. Wenn aber das letztere nicht mechanisch eingeschlossen war, so muß die Gewichtszunahme dem chemischen Einfluß der Reagentien zugeschrieben werden — d. h. es muß sich ein ammonreicheres und magnesiumärmeres Phosphat bilden.

BERZELIUS² nahm die Existenz eines solchen Magnesiumphos-

¹ Zur Fällung war Phosphorsalz in Gegenwart von 60 g Ammonchlorid benutzt worden.

² BERZELIUS, *Jahresbericht* (3. Jahrgang, 1824), übersetzt von C. G. GMELIN, Seite 92.

Tabelle III.

Nr.	Mg ₃ P ₂ O ₇ entsprechend der angewandten Menge Mg(NO ₃) ₂	Mg ₃ P ₂ O ₇ gefunden	Fehler auf Mg ₃ P ₂ O ₇ bezogen	Fehler auf MgO bezogen	NH ₄ Cl in Lösung	Angewandte Menge HNH ₄ PO ₄ · 4H ₂ O	Volumen
	g	g	g	g	g	g	ccm
A.							
1	0.5311	0.5418	+0.0107	+0.0038	—	2.5	150
2	0.5311	0.5462	+0.0151	+0.0037	2	2.5	150
3	0.5311	0.5408	+0.0097	+0.0035	2	2.5	150
4	0.5311	0.5500	+0.0189	+0.0068	60	2.5	250
5	0.5311	0.5520	+0.0209	+0.0075	60	2.5	250
6	0.5311	0.5345	+0.0034	+0.0012	*	2.5	150
7	0.5311	0.5371	+0.0060	+0.0022	*	2.5	150
8	0.5311	0.5384	+0.0073	+0.0026	*	2.5	150
9	0.5311	0.5386	+0.0075	+0.0027	*	2.5	150
10	0.5311	0.5415	+0.0104	+0.0037	*	2.5	150
B.							
11	0.5311	0.5312	+0.0001	0.0000	*—	2.5	150.100
12	0.5311	0.5311	0.0000	0.0000	*—	2.5	150.100
13	0.5311	0.5346	+0.0035	+0.0013	2+2	2.5	150.100
14	0.5311	0.5348	+0.0037	+0.0014	2+2	2.5	150.100
15	0.5311	0.5383	+0.0072	+0.0026	5+5	2.5	150.100
16	0.5311	0.5368	+0.0057	+0.0021	5+5	2.5	150.100
17	0.5311	0.5376	+0.0065	+0.0023	10+10	2.5	200.100
18	0.5311	0.5395	+0.0084	+0.0030	10+10	2.5	200.100
19	0.5311	0.5396	+0.0085	+0.0031	60+5	2.5	250.100
20	0.5311	0.5399	+0.0078	+0.0028	60+5	2.5	250.100

* Wahrscheinlich weniger als 1 g.

phates an; WACH¹ dagegen, der BERZELIUS' Arbeit fortsetzte, konnte es nicht erhalten. Seitdem scheint man auf die Existenz eines

¹ Schweigger (1830) 29, 265.

solchen Körpers nicht mehr geachtet zu haben. Wenn überhaupt, so würde die Bildung desselben zu erwarten sein, wenn die Fällung in Gegenwart von freiem Ammoniak und Ammonsalzen durch überschüssiges Phosphat ausgeführt wird. Die Einflüsse dieser sämtlichen Körper würden sich dazu vereinigen, ein Salz zu bilden, welches für eine gegebene Magnesiummenge mehr Ammoniak und mehr Phosphorsäure enthält.

Die in der Tabelle III enthaltenen Resultate scheinen deutlich auf derartige Einflüsse und demnach auf die Existenz eines derartigen Körpers hinzuweisen. So ist bei Nr. 11 und 12, wo die größere Menge des überschüssigen Phosphorsalzes vor der zweiten Fällung durch Dekantieren entfernt war, während Ammonchlorid — abgesehen von der geringen Menge, die durch die Lösung und Wiederausfällung des Niederschlages entstand — überhaupt nicht vorhanden war, der Fehler praktisch gleich Null. Bei den Versuchen Nr. 13 und 14, 15 und 16, 17 und 18, die abgesehen von den Ammonchloridzusatz wie 11 und 12 ausgeführt wurden, betrug der mittlere Fehler (berechnet auf Magnesiumpyrophosphat) $+0.0036$ g resp. 0.0064 g resp. 0.0074 g — er wächst also mit der bei der schließlichen Fällung vorhandenen Menge des Ammoniumchlorids. Bei den Versuchen 19 und 20 betrug die zugesetzte Ammonchloridmenge bei der ersten Fällung 60 g und bei der zweiten Fällung 5 g (abgesehen von der Menge, die beim Dekantieren der konz. Lösung zurückbleiben mußte). Der Fehler von $+0.0082$ g im Mittel nähert sich dem Fehler, der auftrat, wenn durchweg kleinere Mengen von Ammonchlorid angewendet wurden, und es folgt hieraus, daß nur die bei der zweiten Fällung vorhandene Chloridmenge für denselben in Betracht kommt. Weiterhin geht aus einem Vergleich der korrespondierenden Versuche aus Reihe A und B hervor, daß beim Entfernen der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit, bei dem Wiederauflösen des Niederschlages und der nochmaligen Fällung die Gewichtsüberschüsse zurückgehen. So ist z. B. in den Versuchen Nr. 2 u. 3 der Fehler $= +0.0124$ g (berechnet auf Magnesiumpyrophosphat), während in den Versuchen Nr. 13 u. 14, die — mit Ausnahme der Dekantation der Auflösung und Wiederausfällung — ebenso ausgeführt wurden, der Fehler $+0.0036$ g beträgt. In den folgenden Versuchen wurde der spezielle Einfluß des freien Ammoniaks untersucht.

Abgemessene Volumina der Magnesiumnitratlösung wurden aus einer Bürette in eine Platinschale gebracht, 10 g Ammonchlorid hinzugefügt, das Magnesium in Gegenwart von Phosphorsalz durch

verdünntes Ammoniak ausgefällt und zu der Lösung ein Drittel ihres Volumens an starkem Ammoniak hinzugefügt. Nach einigem Stehen wurde die Flüssigkeit über Asbest im Filtertiegel abgesaugt, der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (1:3) ausgewaschen und nach dem Befeuchten mit einem Tropfen konzentrierte Ammonnitratlösung gegläht und gewogen. Die Resultate sind unter Nr. 1 und 2 in Tabelle IV verzeichnet. Bei diesen Bestimmungen war der mittlere Fehler + 0.0183 g (bezogen auf Pyrophosphat); bei Nr. 3 und 4 dagegen, wo die über dem ersten Niederschlag stehende Flüssigkeit abdekantiert wurde und der Niederschlag selbst in Salzsäure gelöst und nach dem Verdünnen zunächst mit verdünntem Ammoniak gefällt und dann noch mit soviel konz. Ammoniak versetzt wurde, daß das letztere $\frac{1}{4}$ der ganzen Lösung betrug, war der mittlere Fehler (bezogen auf Pyrophosphat) nur + 0.0061.

Tabelle IV.

Nr.	Mg ₂ P ₂ O ₇ entsprechend dem angew. Mg(NO ₃) ₂ g	Mg ₂ P ₂ O ₇ gefunden g	Fehler bezogen auf Mg ₂ P ₂ O ₇ g	Fehler bezogen auf MgO g	Angewandtes NH ₄ Cl g	Angewandtes HNH ₄ PO ₄ 4H ₂ O g	Volumen ccm
1	0.5311	0.5503	+0.0192	+0.0069	10	2.5	200
2	0.5311	0.5505	+0.0194	+0.0070	10	2.5	200
3	0.5311	0.5393	+0.0082	+0.0029	10	2.5	200.100
4	0.5311	0.5351	+0.0040	+0.0017	10	2.5	200.100

Bei Versuch Nr. 1 und 2 wirkte auf den Niederschlag ein großer Überschufs von Phosphorsalz, Ammonchlorid und freiem Ammoniak ein; in den Versuchen Nr. 3 und 4, wo durch das Dekantieren der Überschufs von Phosphorsalz und Ammonchlorid auf ein Minimum reduziert war, kommt beim Vergleich mit den Versuchen Nr. 11 und 12 aus Tabelle III die Wirkung des freien Ammoniaks zur Geltung. Die diskutierten Versuche scheinen mit Sicherheit darauf hinzudeuten, daß das freie Ammoniak in Verbindung mit Ammonchlorid und überschüssigem Phosphat die Tendenz hat, ein ammoniakreiches und magnesiaarmes Salz zu bilden, welches, bei gegebener Magnesiamege, natürlich einen Rückstand hinterlassen muß, dessen Gewicht größer ist als beim normalen Phosphat.

Nimmt man an, daß die Verbindung $(\text{NH}_4)_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ — die

dem normalen NH_4MgPO_4 nächststehende Verbindung — in dem Niederschlag vorhanden ist, so würde beim Glühen dieses Körpers das Metaphosphat $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ zurückbleiben. Aus den Beziehungen der Formeln für Magnesiumpyrophosphat und Magnesiummetaphosphat, dem Gewicht des erhaltenen Rückstandes und dem theoretisch aus dem Gewicht der angewandten Menge Magnesiumsalzes zu berechnenden Gewicht des Pyrophosphates ist es natürlich möglich, das Verhältnis von Pyrophosphat zu Metaphosphat in dem Rückstand zu berechnen. Verfährt man in dieser Weise, so zeigt es sich, daß es wegen der erhaltenen Abweichungen oftmals notwendig ist, die Abwesenheit sehr beträchtlicher Mengen von Metaphosphat anzunehmen.

So beträgt bei den Versuchen, welche in der gewöhnlichen Weise durch Fällern und Auswaschen mit starkem Ammoniak ausgeführt wurden z. B. bei Nr. 1 und 2, Tabelle IV die Menge des Metaphosphates, die dem gefundenen Überschuß entspricht, 10%.

Fällung des Ammonmagnesiumphosphats durch überschüssiges Magnesiumsalz.

Im folgenden sind die Versuche beschrieben, durch welche die Erscheinungen, die bei der umgekehrten Fällung — also bei der Einwirkung eines Überschusses von Magnesiumsalz auf lösliches Phosphat — sich zeigen, klargelegt werden. — Eine Lösung von reinem Dinatriumphosphat wurde hergestellt nach fünfmaligem Umkrystallisieren des „reinen“ Handelsproduktes aus destilliertem Wasser in einer Platinschale durch Auflösen der Krystalle und Verdünnen der Lösung auf ein bestimmtes Volumen. Der Titer der Lösung wurde so festgestellt, daß bestimmte Volumina der Lösung in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne gedampft wurden, worauf der Rückstand geglüht und als Pyrophosphat gewogen wurde. Die Magnesiamischung — das Fällungsmittel — wurde dargestellt durch Lösen von 55 g Magnesiumchlorid in möglichst wenig Wasser und Vermischen dieser Lösung nach dem Filtrieren mit einer Lösung von 28 g Ammonchlorid, welche durch Behandlung mit Bromwasser und Ammoniak in konzentrierter Lösung, Filtration, Verdünnen auf 1 Liter und nochmalige Filtration nach einigem Stehen gereinigt war.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Proben zeigen, daß die Fällung eines löslichen Phosphats durch Magnesiamischung in schwach ammoniakalischer Lösung praktisch vollständig ist, sogar wenn sehr verdünnte und mit viel Ammonchlorid versetzte Lösungen

verwendet werden, vorausgesetzt, daß ein hinreichend großer Überschuss von Magnesiamischung angewendet wird.

Tabelle V.

P_2O_5 entsprechend dem angew. HNa_2PO_4 g	Angewandte Magnesia- mischung g	Volumen ccm	Angewandtes NH_4Cl g	Niederschlag
0.0005	10	100	—	} sofort sichtbar in der Flüssigkeit
0.0005	50	100	—	
0.0005	10	100	10	
0.0005	10	200	60	
0.0005	50	250	60	
0.0001	10	100	—	
0.0001	10	100	10	
0.0001	50	200	10	
0.0001	10	250	60	} sichtbar nach dem Ab- setzen
0.0001	50	300	60	
0.0001	50	500	60	

Dieser Schluss wurde weiterhin thatsächlich gestützt durch eine direkte Prüfung des Glührückstandes (nach der Molybdatmethode), der erhalten war durch Verdampfen des Filtrates von Ammonmagnesiumphosphat (entsprechend 0.8614 g Pyrophosphat), welches durch eine schwach ammoniakalische Magnesiamischung in Gegenwart von 60 g Ammonchlorid gefällt war.

Dieser Rückstand gab einen Niederschlag von Ammonphosphomolybdat, aus dem 0.0002 g Pyrophosphat erhalten wurden. Es ist hieraus ersichtlich, daß irgendwelche beträchtlichen Verluste im Gewicht des Magnesiumphosphats, welches durch Fällen gleicher Mengen von löslichem Phosphat mit Magnesiamischung in Gegenwart verschiedener Mengen von Ammonchlorid erhalten war, nicht auf Rechnung der wechselnden Löslichkeit des Magnesiumphosphats bei verschiedenen Ammonchloridgehalt der Lösung zu setzen sind.

Die unter A in Tabelle VI zusammengestellten Resultate wurden folgendermaßen erhalten. Bestimmte Volumina einer Lösung von reinem Dinatriumphosphat wurden mit einem geringen Überschuss über die zur Ausfällung notwendige Menge Magnesiamischung behandelt und dann schwach ammoniakalisch gemacht. Nach vollständigem Absetzen wurde der Niederschlag über Asbest im Platinfiltriertiegel abgesaugt, mit schwach ammoniakalischem Wasser ge-

waschen, getrocknet, gegläht und gewogen. Bei den Versuchen 1, 5 und 6 war nur die in der Magnesiamischung enthaltene Quantität Ammonchlorid vorhanden; bei den anderen Versuchen wurden gewogene Mengen dieses Körpers zugesetzt. Bei den Versuchen der Reihe *B* wurde der Niederschlag nach dem Abfiltrieren der über demselben stehenden Flüssigkeit in Salzsäure gelöst, durch einen deutlichen Überschuss von Ammoniak wieder gefällt und dann wie bei den Versuchen der Reihe *A* weiter behandelt. Die Versuche der Reihe *C* wurden ähnlich ausgeführt wie 1, 5 und 6 unter *A*, nur wurde die Magnesiamischung tropfenweise in die ammoniakalische Phosphatlösung aus einer Bürette hinzugefügt. Die Fällungen in *A*, *B* und *C* waren praktisch quantitativ; denn beim nochmaligen Behandeln des Filtrats mit Magnesiamischung und beim Stehen setzte sich nur noch eine ganz geringe Quantität Phosphat — etwa 0.0001 g meistens — ab. Der geglähte Rückstand enthielt immer nur eine ganz geringe Spur Chlor.

(Siehe Tabelle VI auf S. 183.)

Obgleich die Resultate nicht vollkommen regelmässig sind, so zeigt sich doch die Tendenz des Ammonsalzes, mit steigender Menge gröfser werdende Verluste zu verursachen; dies ergibt sich besonders, wenn man die Resultate der mit gleichen Mengen Phosphorsäure angestellten Versuche der Reihen *A* und *B* vergleicht. Bei einem Vergleich der korrespondierenden Versuche in *A* und *B* zeigt sich deutlich, dafs die Gegenwart eines Überschusses von Magnesiamischung den Fehler, der durch das Ammonchlorid verursacht wird, mehr oder weniger aufhebt.

Diese Thatsachen stehen in vollem Einklang mit der Hypothese, dafs durch überschüssiges Ammonsalz sich ein ammon- und phosphorsäurereicherer und magnesiaärmerer Körper als NH_4MgPO_4 bilden soll; denn obwohl die Bildung eines solchen Körpers in Gegenwart eines Überschusses des löslichen Phosphats die Verbindung einer bestimmten Menge Magnesia mit mehr als der normalen Menge von Phosphorsäure und Ammoniak bewirkt (wie in den früheren Versuchen der Fall war) so mufs, wenn die Menge des löslichen Phosphats beschränkt ist, die Menge des mit ihr verbundenen Magnesiums unter die normale fallen (wie es sich in der letzten Reihe von Versuchen zeigt).

Tabelle VI.

Nr.	Mg ₃ P ₂ O ₇ entsprechend der an- gewandten Menge HN ₃ PO ₄ g	Gefunden Mg ₃ P ₂ O ₇ g	Fehler bezogen auf Mg ₃ P ₂ O ₇ g	Fehler bezogen auf P g	Volumen cem	NH ₄ Cl in der Magnesia- mischung g	Zugesetztes NH ₄ Cl g	MgCl ₂ ·6H ₂ O in der Magnesiainmischung g
A.								
1	0.8615	0.8618	-0.0002	-0.00005	150	1.68	—	3.8
2	0.8615	0.8615	0.0000	-0.00000	200	1.68	20	3.3
3	0.8615	0.8602	-0.0013	-0.00086	300	1.68	20	3.3
4	0.8615	0.8561	-0.0054	-0.00151	800	1.68	60	3.3
5	0.0852	0.0862	+0.0010	+0.00028	100	0.28	—	0.55
6	0.0852	0.0866	+0.0014	+0.00039	100	0.28	—	0.55
7	0.0852	0.0847	-0.0005	-0.00014	200	0.28	20	0.55
8	0.0852	0.0830	-0.0023	-0.00062	200	0.28	20	0.55
9	0.0852	0.0811	-0.0041	-0.00114	300	0.28	60	0.55
B.								
10	0.8111	0.8114	+0.0003	+0.00008	150.100	1.68	—	3.3
11	0.8615	0.8618	-0.0002	-0.00006	150.100	1.68	—	3.3
12	0.8615	0.8578	-0.0037	-0.00103	200.100	1.68	—20	3.3
13	0.8615	0.8487	-0.0128	-0.00358	200.100	1.68	—60	3.3
14	0.0852	0.0857	+0.0005	+0.00008	100.100	0.28	—	0.55
15	0.0852	0.0856	+0.0004	+0.00011	100.100	0.28	10. —	0.55
16	0.0852	0.0853	+0.0001	+0.00003	150.100	0.28	10.10	0.55
17	0.0852	0.0819	-0.0033	-0.00092	200.100	0.28	30.20	—
C.								
18	0.8111	0.8071	-0.0040	-0.00112	120	1.4	—	2.75
19	0.8111	0.8052	-0.0059	-0.00165	120	1.4	—	2.75

Außerdem ist das Verhalten des Fällungsmittels ganz in Übereinstimmung mit der Hypothese; denn obgleich ein Überschufs von Phosphorsäure natürlich (wie beobachtet wurde) in derselben Weise wirkt wie überschüssiges Ammonsalz oder freies Ammoniak, indem sich nämlich ein magnesiumarmes Phosphat bildet, so muß ein Überschufs des Magnesiumsalzes natürlicherweise die Magnesiummenge in dem Phosphat vermehren, wie in den Versuchen der Tabelle VI sich zeigt.

Die Hypothese paßt sich also nach beiden Richtungen den Thatsachen an, und wenn die Fällung praktisch vollständig ist (wie dies durchweg der Fall war), so scheint die Annahme eines solchen Ammonmagnesiumphosphats mit geringerem Magnesiumgehalt — vielleicht $(\text{NH}_4)_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_3$ — berechtigt zu sein.

Die praktische Ausführung der Bestimmung von Magnesium- und Phosphorsäure.

Bei der gewöhnlichen Methode der Bestimmung von Magnesium pflegen die Resultate — wie in den Versuchen 1 und 2 der Tabelle IV gezeigt ist — meist zu hoch auszufallen, und zwar infolge des nach derselben Richtung wirkenden Einflusses des überschüssigen Fällungsmittels, der Ammonsalze und des freien Ammoniaks. Die Versuche Nr. 11 und 12 der Tabelle III, B zeigen deutlich, daß diese Fehlerquelle dadurch beseitigt werden kann, daß man sogleich nach dem Absetzen die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abdekantiert (durch dasselbe Filter, welches später zum Sammeln des Niederschlages dient), dann das gefällte Phosphat in möglichst wenig Salzsäure löst und es nach dem Verdünnen durch einen geringen Überschufs von Ammoniak wieder ausfällt, hierauf den Niederschlag (am besten über Asbest) absaugt, mit schwach ammoniakalischem Wasser auswäscht und wie gewöhnlich glüht.

Vor einigen Jahren¹ wurde von Prof. WOLCOTT GIBBS eine Methode zur Fällung von Ammonmagnesiumphosphat vorgeschlagen, welche im wesentlichen darin besteht die Lösung des Magnesiumsalzes mit Phosphorsalz zu kochen, und nach dem Abkühlen Ammoniak zuzusetzen; nach dieser Methode wurden sehr genaue analytische Resultate erzielt. Unsere Versuche bestätigen vollkommen die Erfahrungen von GIBBS und wir möchten die Aufmerksamkeit auf ein Verfahren lenken, welches leider nicht hinreichend bekannt

¹ *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 5, 114.

und eingeführt ist. Man erhält sogar in Gegenwart beträchtlicher Mengen von Ammonchlorid ein Phosphat von idealer Zusammensetzung bei dieser Methode, wenn man das Kochen etwa 3 bis 5 Minuten fortsetzt. Die größere Menge des Ammoniummagnesiumphosphats — ungefähr 90% — bildet sich bei diesem Prozeß vor dem Zusatz von freiem Ammoniak, und das Ammonium, welches in das so gebildete Phosphat eintritt, stammt aus dem Phosphorsalz, welches dementsprechend sauer werden muß. Unter diesen Umständen zeigt sich keine Neigung zur Bildung eines Ammonmagnesiumphosphats, das reicher an Ammoniak und ärmer an Magnesium ist, als das normale Salz. Sowohl bei dem Verfahren von GIBBS, als auch bei der modifizierten Methode in der Kälte ist die Anwendung einer schwach ammoniakalischen Lösung ausreichend und vorteilhaft.

Bei der Fällung eines löslichen Phosphats durch Magnesiamischung haben Fällungsmittel und Ammonsalz entgegengesetzte Wirkung, so daß der Einfluß dieses letzteren Körpers — wenn auch unverkennbar — so doch etwas verdeckt ist.

Diese entgegengesetzte Wirkung ist von MAHON¹ bemerkt worden; obgleich derselbe einen genauen Ausgleich für unsicher hält, so ist er doch der Meinung, daß man durch eine sorgfältige Regulierung der relativen Mengen von Ammonsalz und Fällungsmittel genaue Resultate erzielen kann.

MAHON glaubt, die besten Resultate dann zu erhalten, wenn die Magnesiamischung sehr allmählich zu der ammoniakalischen Phosphatlösung, welche ca. 16% Ammonchlorid enthält, zugesetzt und dann starkes Ammoniak hinzugefügt wird. Aus unseren Beobachtungen dagegen — Reihe C, Tabelle IV — folgt, daß beim langsamen Zusatz der Magnesiamischung zur ammoniakalischen Phosphatlösung (auch bei Anwendung hinlänglich großer Mengen, um sonst einwandfreie Resultate erwarten zu können) ein Niederschlag erhalten wird, der zu wenig Magnesium enthält und so zu geringe Werte für Phosphor ergibt. Die Anwendung von starkem Ammoniak ist überdies nicht notwendig und, wie wir gezeigt haben, unvorteilhaft. Unsere Versuche zeigen, daß gute Resultate erhalten werden können, wenn die mit einem geringen Überschuß von Magnesiamischung versetzten Phosphatlösungen, welche nicht mehr als 5—10% Ammonchlorid enthalten dürfen, gefällt werden durch Zusatz

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 20, 445.

von wenig Ammoniak, und wenn der Niederschlag mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen wird. Im allgemeinen jedoch, wenn mehr Ammonchlorid als die genannte Menge vorhanden ist, oder wenn mehr als die doppelte Menge der theoretischen Quantität Magnesiamischung zur Fällung verwendet wurde, so ist es sicherer, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abzudekantieren (durch das Filter, das später zur Aufnahme des Phosphats dient), den Niederschlag in wenig Salzsäure zu lösen, durch verdünntes Ammoniak wieder auszufällen und mit schwach ammoniakalischem Waschwasser auszuwaschen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1899.

— — —

Referate 1898.

Allgemeine Chemie.

Die Genesis der DALTON'schen Atomtheorie, von H. E. ROSCOE und ARTHUR HARDEN. (*Phil. Mag.* 43, [1897] 158—161.)

Historische Untersuchung, deren Resultate folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Zu der Annahme von Atomen mit charakteristischem Gewicht und Größe wurde DALTON im Jahre 1803 durch seine Untersuchungen über Gasdiffusion geführt. Dieselbe Arbeit veranlaßte ihn, die relativen Atomgewichte zu bestimmen.

2. Um diese Bestimmung ausführen zu können, nahm er das Prinzip der „größten Einfachheit“ bei der Bildung der chemischen Verbindungen an.

3. Das Gesetz $\frac{\text{Molekulargew.}}{\text{spez. Gew.}} = \text{Konst.}$ (die AVOGADRO'sche Regel) ist von

DALTON niemals benutzt worden.

Rosenheim.

Floccung als Hilfsmittel bei der Laboratoriumsarbeit, von R. G. SMITH.

(*Journ. Soc. Chem. Ind.* 16, 872—873 und 17, 117—118 [1897 u. 1898].)

Der Verf. macht darauf aufmerksam, daß in zahlreichen Fällen Niederschläge, welche sich schwer absetzen oder Neigung haben, durchs Filter zu gehen, durch den Zusatz gewisser Salze, besonders Ammonsalze, Säuren oder Basen sich leicht zusammenballen und gut filtrierbar werden; z. B. Baryumsulfat, Ammonmolybdänphosphat etc.

Bei der titrimetrischen Chlorbestimmung durch Silberlösung ist Zusatz von Aluminiumnitrat vorteilhaft. — Suspensionen von Erde oder Thon werden durch Kalkwasser schnell sedimentiert, während Alkalien, Alkalikarbonate, -Phosphate und -Oxalate nicht in diesem Sinne wirken. — Der Verf. giebt noch eine ganze Reihe von Beispielen, die zum Teil aus der täglichen Laboratoriumspraxis bekannt sind. — In seiner zweiten Abhandlung giebt der Verf. eine Zusammenstellung der bisher zur Erklärung der Floccung aufgestellten Theorien.

Rosenheim.

Über Elektrosynthese, von W. G. MIXER. (*Amer. Journ. Sc. (Sill.)* IV. s. [1897] 4, 51—62.)

Quantitative Studien über die Vereinigung verschiedener Gase unter dem Einfluß der Glhimmentladung. Untersucht wurden folgende Gaspaare: H und

O, CO—O, CH₃—O, C₂H₄—O, C₂H₅—O, C₃H₇—O. Der früher ausgesprochenen Ansicht, daß beim Durchgang der elektrischen Entladung durch Gase diese in Ionen zerfallen, durch deren Vereinigung dann die verschiedenen Synthesen zu stande kommen, kann der Verf. sich nicht anschließen. *Rosenheim.*

Über die Chemie der heißesten Sterne. Von J. NORMAN LOCKYER. (*Proc.*

Roy. Soc. [1897] 61, 148—213.)

Fergusonit, ein endothermisches Mineral, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] 62, 325—329.)

Wird der Fergusonit auf eine Temperatur von 500—600° erhitzt, so erglüht er plötzlich und läßt einen großen Teil des in ihm enthaltenen Heliums entweichen. Der Rest dieses Gases wird beim Glühen mit KHSO₄ ausgetrieben. Die Verf. geben in der vorliegenden Arbeit eine vollständige Analyse sowohl des Minerals als auch der entweichenden Gase. Die Dichte des Fergusonits vor dem Erglühen ist 5.619, nachher 5.375. Die beim Entweichen des Heliums pro g Mineral entwickelte Wärme ist = 809 cal. Sp. W = 0.1069 von 0—17.3°. — Da der Fergusonit völlig kompakt erscheint, so ist das Helium zweifellos chemisch gebunden, doch ist es bisher nicht möglich, zu sagen, mit welchem Elemente es in näherer Beziehung steht. — Noch zwei Mineralien sind bekannt, welche sich endothermisch verhalten; es sind dies: Gadolinit und Äschinit. Nur letzterer enthält Helium. Bei dem Umwandlungsprozesse, der weit schwächere Wärmeentwicklung als beim Fergusonit bedingt, nimmt die Dichte zu, im Gegensatz zu dem letzteren Mineral. *Rosenheim.*

Über die Einwirkung einiger Metalle und anderer Substanzen auf die photographische Platte, von W. J. RUSSELL. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 61, 424—433.)

Die Thatsache, daß Uran und seine Salze auf die photographische Platte ähnlich wie Lichtstrahlen einwirken, ist schon seit längerer Zeit bekannt. Der Verf. hat nun gefunden, daß diese Eigenschaft des Urans von einer ganzen Reihe anderer Metalle geteilt wird und daß auch zahlreiche andere Körper sich ähnlich verhalten. Für die Einwirkung auf die photographische Platte ist keineswegs eine direkte Berührung des betreffenden Körpers notwendig, sondern auch durch Schichten von Gelatine, Papier, Glas etc. machen sich die Wirkungen bemerkbar. *Rosenheim.*

Über einige organische Verbindungen mit anorganischen Radikalen, von A. MICHAELIS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1897] 30, 2821—2822.)

Die vorliegende Arbeit giebt eine kurze allgemeine Einleitung zu den in den folgenden Referaten näher besprochenen Abhandlungen über „die Einführung anorganischer Radikale in organische Verbindungen“. Der Verf. macht darauf aufmerksam, daß es besonders leicht ist, durch Einwirkung von SeCl₄ und TeCl₄ auf Anisol, Phenetol und Ketone die Gruppen SeCl₄ und TeCl₄ in organische Körper einzuführen.

Über die Wismutverbindung (siehe weiter unten) bemerkt er, daß die vom fünfwertigen Wismut sich ableitenden Verbindungen beständiger als die Verbindungen dreiwertigen Wismuts sind. *Rosenheim.*

Über organische Selenverbindungen, von A. MICHAELIS und FR. KUNCKELL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1897] 30, 2823—2828.)

In Fortsetzung der früheren Arbeit (*Ber.* 28. 609) wurde die Einwirkung von Selenylchlorid und Selenotetrachlorid auf organische Körper weiter studiert.

Dargestellt wurden aus 2 Mol. α -Naphtolmethyläther und 1 Mol. Selenylchlorid das Seleno- α -Naphtolmethyläther, $\text{Se}(\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$ (Smp. 188° , leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol), aus β -Naphtolmethyläther und SeCl_4 der Seleno- β -Naphtolmethyläther (Smp. 162° , leicht löslich in Benzol, weniger löslich in CHCl_3 und Alkohol, nadelförmige Krystalle), sowie die entsprechenden Äthylverbindungen Seleno- α -Naphtoläthyläther (citronengelbe Nadelchen, Smp. 149° , leicht löslich in CHCl_3 , schwerer in Alkohol) und Seleno- β -Naphtoläthyläther (rein weiße Nadeln, Smp. 176°). Durch Einwirkung von SeCl_4 auf Phenol, Resorcin und Naphtol erhält man nur aus letzterem eine krystallisierende Verbindung. Selenophenol, $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})_2$, ist amorph; Selenylresorcin, $\text{SeO}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2)_2$, ist eine rotbraune, spröde Masse vom Smp. 170 — 173° ; Seleno- β -Naphtol, $\text{Se}(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{OH})_2$, bildet kleine, rotglänzende Blättchen. Smp. 186° . — Aus SeCl_4 und Aceton entsteht das schön krystallisierende Dichlorselenoacetone, $(\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3)_2\cdot\text{SeCl}_2$ (weiße Nadeln, Smp. 82° , leicht veränderlich); noch besser charakterisierte Verbindungen bilden sich bei Anwendung fett-aromatischen Ketonen; z. B. aus Acetophenon das Dichlorselenoacetophenon $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{SeCl}_2$ (weiße Nadeln, Smp. 122° , beständig, unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform). Die Konstitution dieser Körper ist nicht streng erwiesen, doch scheint der aliphatische Rest in Reaktion zu treten, da Benzophenon mit SeCl_4 nicht reagiert. *Rosenheim.*

Über organische Tellurverbindungen, von E. RUSCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 2828—2834.)

Das Tellurtetrachlorid erweist sich gegen organische Substanzen als ebenso reaktionsfähig, wie die Chloride des Selen. Aus Anisol und TeCl_4 erhält man das Dichlortelluroanisole, $\text{TeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)_2$ (gelbe Krystallnadeln, Smp. 190° , löslich in Äther, Chloroform und Benzol), welches durch Natronlauge in Dihydroxyltelluroanisole, $\text{Te}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)_2$ (amorphes, weißes Pulver, löslich in Alkalien und Säuren), übergeht. Durch Behandlung dieses Körpers mit Säuren wurden das dem Chlorid entsprechende Byromid (gelbe Krystallnadeln, Smp. 183.5°), Jodid (rotbraune, glänzende Blättchen, Smp. 170°) und Nitrat (farblose, derbe Krystalle, Smp. 127 — 128°) dargestellt. Verwendet man Phenetole statt Anisole, so erhält man die analogen Verbindungen: Dichlortellurophenetole, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{TeCl}_2$, etc. Mit Phenole bildet TeCl_4 eine Additionsverbindung $\text{TeCl}_4\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ (gelbe, krystallinische Masse, welche sich bei 182 — 183° ohne zu schmelzen bräunt), dagegen entsteht mit Resorcin das Dichlortelluroresorcin, $\text{TeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2)_2$ (gelbe Krystalle, Smp. 188 — 189°), das sich in Dihydroxyltelluroresorcin überführen läßt. Naphthole geben mit TeCl_4 keine krystallisierten Verbindungen. Mit Ketonen kondensiert sich das Tellurtetrachlorid wie die entsprechende Selenverbindung. Ausgenommen ist Aceton. Dichlortelluroacetophenon, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{TeCl}_2$, bildet feine, gelbweiße Nadeln vom Smp. 186 — 187° ; geht durch Permanganat in tellurige Säure und Chloracetophenon über (Konstitutionsbeweis). Dichlortelluro-p-Anisylmethylketon, $(\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{TeCl}_2$, nadelförmige Krystalle, Smp. 190° . Dichlortelluro-p-Tolylmethylketon, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{TeCl}_2$, weiße Nadeln, unter 200° unter Grünfärbung schmelzend. *Rosenheim.*

Über die Antimonderivate des Anisole und Phenetole. Von CARL LÖFFLER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.*) [1897] 30, 2834—2843.)

Zur Darstellung des dem Trianisylarsin analogen Stibins lassen sich

mit Vorteil zwei Methoden anwenden: entweder man behandelt ein Gemisch p-Bromanisol und Antimontrichlorid in Benzollösung mit metallischem Natrium, oder aber man erhitzt Bromanisol am Rückflußkühler mit Antimonnatrium.

Das Trianisylstibin, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$, krystallisiert in farblosen Rhomboëdern, schmilzt bei $180.5-181^\circ$, ist leicht in Chloroform, in fast allen anderen organischen Lösungsmitteln schwierig löslich. Mit Quecksilberchlorid bildet es eine weiße, krystallinische, in Chloroform schwer lösliche Doppelverbindung, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb} \cdot \text{HgCl}_2$, die beim Kochen mit Alkohol p-Anisylquecksilberchlorid, $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, bildet. Aus dem Trianisylstibin erhält man durch Kupferchlorid das Trianisylstibindichlorid (Smp. $116-117^\circ$, in Benzol, Chloroform, Äther leicht löslich, krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol in großen prismatischen Krystallen), während das entsprechende Bromid und Jodid direkt durch Addition von Halogen entstehen. Trianisylstibindibromid, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{SbBr}_2$, krystallisiert in dünnen Blättchen vom Smp. 123° . Trianisylstibindijodid bildet gelbe, monokline Blättchen vom Smp. 116° . Das entsprechende Nitrat Trianisylstibinnitrat entsteht aus dem Bromid und AgNO_3 ; es bildet feine, kurze Nadelchen, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen. Durch Alkali erhält man aus den Halogenverbindungen das Trianisylstibinoxyd, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{SbO}$ (Smp. 191° , sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform), das durch Halogenwasserstoffsäuren wieder in die Halogenverbindungen übergeht. Ein entsprechendes Sulfid wurde nicht erhalten.

Läßt man auf das Trianisylstibin Chlor einwirken, so tritt tiefgehende Zersetzung ein und man erhält Dichloranisylstibintrichlorid, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}_2$, farblose Krystalle vom Smp. 184° , welche beim Kochen mit Alkohol und Wasser in Dichloranisylstibinsäure, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{SbO.OH}$, ein amorphes Pulver, übergeht.

Die den Anisylverbindungen entsprechenden Phenetylverbindungen entstehen genau wie die erstereu, lassen sich jedoch schlechter isolieren.

Triphenetylstibin, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$, warzenförmig angeordnete Nadeln, Smp. $82-88^\circ$, sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther. Die Quecksilberchloriddoppelverbindung ist ein krystallinisches, weißes Pulver, das unter Zersetzung schmilzt. — p-Triphenetylstibindichlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$, schmilzt bei 84° . p-Triphenetylstibindibromid krystallisiert in feinen Nadeln, schmilzt bei $110-111^\circ$. p-Triphenetylstibindijodid bildet prismatische Krystalle vom Smp. $121-122^\circ$. Das p-Triphenetylstibinnitrat schmilzt bei $151-152^\circ$. Ein entsprechendes Oxyd, wie bei den Anisylverbindungen, wurde nicht erhalten.

Rosenheim.

Über einige aromatische Wismutverbindungen, von ARNOLD GILLESPIE.
(Ber. deutsch. chem. Ges.) [1897] 30, 2843—2850.)

Bei der Einwirkung von Jod auf Wismuttriphenyl in ätherischer Lösung erhielt man nicht, wie anzunehmen war, ein Additionsprodukt $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiJ}_2$, sondern es trat vollständige Zersetzung und Abspaltung der Phenyle ein. Auch aus Triphenylwismutdichlorid und KJ entsteht nicht der genannte Körper, sondern das Diphenylwismutjodid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiJ}$, citronengelbe Nadeln vom Smp. 133° . Direkt nitrieren läßt sich das Triphenylwismut mit Salpeterschwefelsäure nicht, und zwar weil es völlig zersetzt wird; dagegen läßt sich die Nitrierung des Triphenylwismutdichlorids und noch besser des Nitrates ausführen. Aus dem letzteren erhält man — allerdings zunächst mit anderen Produkten stark ver-

unreinigt — das Dinitrophenylwismutdinitrat, $(C_6H_4.NO_2)_2C_6H_5.Bi(NO_3)_3$, welches schwach gelbe, glänzende Prismen bildet, die sich bei ca. 150° unter Feuererscheinung und schwacher Explosion zersetzen. Durch Salzsäure entsteht aus diesem Dinitrat das Dichlorid, feine Nadeln vom Smp. 186° .

Aus o-Bromtoluol und Wismutnatrium erhält man o-Wismuttritoly, $o-(C_6H_4.CH_3)_2Bi$, farblose, schön ausgebildete Rhomboëder vom Amp. 128.5° . Chlor addiert sich leicht an diese Verbindung und bildet ein Dichlorid, das in rhombische Krystallen vom Smp. 160° krystallisiert. Ebenso leicht bildet sich das Dibromid (gelber, krystallisierter Niederschlag vom Smp. 125°), während aus dem Chlorid durch $AgNO_3$ das Dinitrat $(C_6H_4.CH_3)_2Bi(NO_3)_3$ entsteht.

Auf demselben Wege wie das o-Wismuttritoly erhält man aus Monobromparaxylo und Wismutnatrium das p-Wismuttrixylyl als schneeweiße, verfilzte Nadeln vom Smp. 194.5° . Mit Chlor und Brom erhält man ein Dichlorid (Smp. 167.5°) und ein Dibromid (Smp. 130°).

p-Wismuttricumyl, $C_6H_4.C_3H_7Bi$, entsteht aus p-Bromcumol, $C_6H_4\begin{smallmatrix} Br \\ \diagdown \\ C_3H_7 \end{smallmatrix}$, und Wismutnatrium; es bildet glänzende, rhomboëdrische Tafeln vom Smp. 159° , die in Chloroform leicht löslich sind. Die Halogenderivate entstehen in der bekannten Weise.

Die Darstellung von p-Wismuttrianisyl, $(p-C_6H_4.OCH_3)_2Bi$, geschieht nach der gewöhnlichen Methode aus p-Bromanisol und Wismutnatrium. Die Verbindung bildet würfelförmige Krystalle vom Amp. 190° . Mit Brom in Chloroformlösung entsteht ein Dibromid, $(CH_3O.C_6H_4)_2BiBr$, welches in gelben Nadeln vom Smp. 108° krystallisiert. Chlor dagegen wirkt gleichzeitig substituierend unter Bildung von $(CH_3O.C_6H_4Cl)_2BiCl$, farblose Krystalle vom Smp. 188° .

Die der Anisylverbindung entsprechende Phenetylverbindung entsteht wie die erstere, jedoch schwieriger. p-Wismuttriphenetyl, $(C_6H_5O.C_6H_4)_2Bi$, bildet farblose, monokline Prismen vom Smp. 73° . Halogenderivate dieses Körpers wurden nicht erhalten.

Rosenheim.

Über Zusammensetzung und Ursache der Schornsteinniederschläge aus Glasfabriken, von O. GROSSE. (*Chem. Ind.* [1897] 20, 480—483.)

In den Schornsteinen der nach dem SIEMENS'schen Regenerationsystem gebauten Glasöfen setzen sich anorganische Niederschläge, teils krystallinisch, teils amorph ab, welche fast die sämtlichen im Glassatze vorkommenden Substanzen enthalten. Der Verf. hat eine Anzahl dieser Körper analysiert und schließt aus den Analysen und einigen sich daran anschließenden Spezialversuchen, daß sie nicht etwa als mechanisch durch die Ofengase mitgerissene Teile des Glassatzes zu betrachten sind, sondern daß sie durch Sublimation entstanden sind. Da nun die betreffenden Körper nur als Chloride flüchtig sind, so nimmt er zur Erklärung der Niederschläge in den Schornsteinen an, daß sich in den Glashäfen aus den stets als Verunreinigung vorhandenen Chlorverbindungen zunächst Metallchloride bilden, welche in den Schornstein sublimieren; durch Einwirkung der Ofengase, die SO_2 enthalten, entstehen aus den Chloriden Sulfate, welche dann zum Teil wieder durch verstärkte Hitze zersetzt werden, zum Teil durch verdampfende, arsenige Säure in Arsenate verwandelt werden. Rosenheim.

Verbesserte Form des Bunsenbrenners, von HUGH MARSHALL. (*Journ. Soc.*

Chem. Ind. [1897] 17, 395.)

Die Öffnung für die Gaszufuhr ist bei diesem Brenner in der Seitenwand

angebracht; die Luft tritt von unten in das Rohr ein; dadurch wird erreicht, daß die Eintrittsöffnung für das Gas durch in das Brennerrohr fallende Substanzen nicht verstopft werden kann.

Rosenheim.

Apparat zum Sammeln von Gasen, die in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel gelöst sind, von Prof. FRANK CLOWES. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 210—211.)

Über eine mit grosser Oberfläche wirkende Gaswasch- und Trockenflasche, von PAUL FUCHS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1898] 77.)

Thermometer mit Kompensierung der thermischen Nachweisung, von GUSTAV MÜLLER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1898] 29.)

Luftdruckregulator für Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium, von ALBERT MOYE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1898] 3—4.)

Über die neuere Entwicklung der Flammenbeleuchtung, von H. BUNKE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 5—25.)

Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 22. November 1897.

Rosenheim.

Ein neuer Bestandteil der atmosphärischen Luft, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] 63, 405—408.)

750 ccm flüssige Luft wurden bis auf 10ccm verdunstet und die aus diesen entstehenden Gase in der üblichen Weise von Sauerstoff und Stickstoff befreit. Es verblieben 26.2 ccm Gasrückstand, die das Argonspektrum schwach, dagegen ein bisher nicht beobachtetes Spektrum zeigten, das durch die Feststellung der Wellenlängen einer ganzen Reihe Linien, deren charakteristischste im Gelb und Grün liegen, bestimmt wurde. Die Dichte des Gases liegt zwischen Argon und Stickstoff; es ist weniger flüchtig als N, O und Ar; wie letzteres ist es einatomig. Die Verf. schlagen den Namen „Krypton“ vor.

Rosenheim.

Bericht der Kommission über die Festsetzung der Atomgewichte. (Mitglieder H. LANDOLT, W. OSTWALD, R. SEUBERT.) (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2761—2768.)

Von einer Kommission analytischer Chemiker wurde an den Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft die Anfrage gerichtet, welche Atomgewichte den praktisch analytischen Berechnungen zu Grunde zu legen seien. Es wurde darauf zur Entscheidung dieser Frage von dem Vorstande eine Kommission, bestehend aus den drei genannten Mitgliedern, niedergesetzt, welche einstimmig folgende Vorschläge machte: 1. Als Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte soll das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16.000 angenommen werden, und die Atomgewichte der anderen Elemente sollen auf Grund der unmittelbar oder mittelbar bestimmten Verhältnisse zum Sauerstoff berechnet werden. 2. Als Atomgewichte der Elemente werden für den Gebrauch der Praxis die in der Tabelle (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, Seite 2762) enthaltenen, zur Zeit wahrscheinlichsten Werte vorgeschlagen. Die Zahlen für die Atomgewichte sind mit wenigen Ausnahmen so angegeben, daß die letzte Stelle noch als sicher gelten kann. Der Tabelle angefügt sind einige Angaben der Kommissionsmitglieder, welche die für die Wahl der Atomgewichtseinheit maßgebenden Gesichtspunkte, die zum größten Teil bekannt sein dürften, noch einmal scharf hervorheben.

Rosenheim.

Über das Arbeiten bei niederen Temperaturen, von WALTER HEMPEL.
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2993—2997.)

Aus einer Reihe messender Versuche über das Wärmeisolationsvermögen verschiedener Körper, die so ausgeführt wurden, daß in Gefäße, welche wie die DEWAR'schen Vakuumisulationsgefäße gestaltet waren, an Stelle des Vakuums ein Isolator eingeführt und dann nach bestimmten Zeitintervallen Temperaturmessungen ausgeführt wurden, ergab sich, daß Eiderdaunen und trockene Wolle höchstens von den am besten evacuirten DEWAR'schen Gefäßen in Bezug auf Isolierfähigkeit übertroffen werden.

Es wird ein praktischer Apparat zum Kondensieren von Gasen beschrieben und Vorschriften zum Kühlen mit fester Kohlensäure und Äther aufgestellt, die sich referierend nicht wiedergeben lassen. *Rosenheim.*

Über Zerstäubung von Metallkathoden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom, von G. BREDIG und F. HABER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2741—2752.)

Schaltet man eine blanke Bleiplatte als Kathode an eine Stromquelle von starker Spannung und berührt mit derselben eine sehr verdünnte Schwefelsäure, in der die Anode sich befindet, so tritt am Blei eine Zerstäubungserscheinung ein. Während diese Erscheinung nun in saurer Lösung an sehr enge Konzentrationsgrenzen gebunden ist, findet sie sehr leicht in alkalischer Lösung bei beliebiger Konzentration statt. Der entstehende Bleistaub ist sehr fein verteilt. Durch Zusatz von Chromat wird die Zerstäubung in beiden Fällen aufgehoben. In alkalischer Lösung zerstäuben auch Quecksilber, Zinn, Roses Metall, Wismut, Thallium, Arsen und Antimon; nicht aber Zink und Cadmium, sowie die schwer schmelzbaren Metalle. In saurer Lösung zerstäuben außer Blei auch Kathoden aus Wismut und Roses Metall. Zur Erklärung der Erscheinungen wird angenommen, daß in alkalischer Lösung eine Legierung zwischen Alkalimetall und Kathode sich bildet, welche bei der Zersetzung mit Wasser die Zerstäubung hervorbringt. Die Zerstäubung in saurer Lösung ist zu unterscheiden von den an verschiedenen Metallen beobachteten Auflockerungserscheinungen. Eine völlige Erklärung aller beschriebenen Vorgänge ist bisher nicht möglich. *Rosenheim.*

Argon und Helium.

Notiz über die Verflüssigung von Wasserstoff und Helium, von JAURES DEWAR. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 528—535.)

In der Einleitung giebt der Verf. zunächst eine historische Übersicht über die Arbeiten von WROBLEWSKI, OLSZEWSKI und seine eigenen Versuche, welche die Verflüssigung des Wasserstoffes zum Gegenstand hatten. — Mit Hilfe eines dem früher (*Proc. Roy. Inst.* 1896) beschriebenen ähnlichen Apparates ist es nunmehr gelungen, Wasserstoff als statische Flüssigkeit darzustellen. Zum Kühlen diene flüssige Luft, welche das Gas auf eine Temperatur von -205° brachte; der Druck betrug 180 Atmosphären. Flüssiger Wasserstoff ist eine klare, farblose Flüssigkeit ohne Absorptionsspektrum mit gut ausgebildetem Meniskus. Der Brechungsindex ist relativ hoch. Das spezifische Gewicht wurde durch Verdunsten eines gemessenen Volumens und Bestimmung des Volumens und Gewichtes des entstandenen Gases zu rund 0.07 gefunden (H im Palladiumwasserstoff hat das spez. Gew. 0.62). Der Siedepunkt ist -238° C. Im festen

Zustande wurde Wasserstoff noch nicht erhalten. — Durch Eintauchen einer mit Helium gefüllten Röhre in flüssigen Wasserstoff konnte auch das Helium im flüssigen Zustande erhalten werden. In flüssiger Luft kondensiert Helium sich nicht.

Rosenheim.

Die Homogenität des Heliums, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] 62, 316—324.)

In einer früheren Arbeit (*Proc. Roy. Soc.* 60, 206) war es gelungen, das Helium durch Diffusion in zwei Teile von verschiedener Dichte zu zerlegen. Die Versuche wurden mit einem Apparate, der eine sehr gründliche, systematische fraktionierte Diffusion gestattete, wiederholt, wobei eine leichtere Fraktion von der Dichte 1.98 ($H=1$) gewonnen wurde, die sich bei weiterer Diffusion nicht mehr änderte, während der schwere Rückstand sich noch weiter zerlegen liefs. Die spektroskopische Untersuchung ergab nun, dafs dieser letztere noch Argon — und zwar wie sich aus der Dichte und dem Brechungsvermögen berechnet 1.05—1.68 % — enthält. Das Argon entstammt zweifellos dem Cleveit, der zur Darstellung des Heliums gedient hatte. Die Vermutung, dafs das Helium aus zwei Gasen besteht — die Verf. hatten die Gegenwart eines Gases mit dem Atomgewicht 20, dessen Existenz nach dem periodischen System vorausgesehen wäre, erwartet — scheint demnach widerlegt; immerhin ist nicht ausgeschlossen, dafs zwei im Atomgewicht nahezu übereinstimmende Elemente — im Helium vorhanden sind.

Rosenheim.

Versuch, Helium und Argon durch rotglühendes Palladium, Platin oder Eisen diffundieren zu lassen, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 61, 267.)

Während Wasserstoff schon bei verhältnismäfsig niedrigen Temperaturen durch Eisen, Palladium und Platin diffundiert, sind diese Metalle für Argon und Helium selbst bei mehr als 900° C. völlig undurchlässig; ein weiterer Beweis ihrer Inaktivität.

Rosenheim.

Die Spektren des Argons, von JOHN TROWBRIDGE und THEODOR WILLIAM RICHARDS. (*Phil. Mag.* [1897] 43, 77—83.)

Beim Argon ist bekanntlich unter verschiedenen Verhältnissen bald ein rotes, bald ein blaues Spektrum beobachtet worden. Die Verf. verwendeten zu ihrer Beobachtung eine Argonröhre von 1 mm Druck, die mit einer Accumulatoren-Batterie von 5000 Zellen in Verbindung stand. Das rote Spektrum erscheint bei einer Klemmenspannung von ca. 2000 Volt, wird jedoch nach dem Entstehen durch eine weit niedrigere elektromotorische Kraft aufrecht erhalten. Wird in den Stromkreis Funkenstrecke und Kondensator eingeschaltet, so erscheint das blaue Spektrum, welches also intermittierenden, oscillierenden Entladungen seinen Ursprung verdankt.

Rosenheim.

Über das Auftreten der Linien des Cleveit und anderer neuer Gase in den heifsesten Sternen, von J. NORMAN LOCKYER. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 62, 52—67.)

Wasserstoff.

Über den Einflufs der Feuchtigkeit auf die Viskosität des Wasserstoffs, von LORD RAGLEIGH. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 62, 112—116.)

CROOKES hatte bei der Bestimmung der Viskosität des Wasserstoffs sehr von einander abweichende Resultate bekommen; die Differenzen setzt er auf

Rechnung einer Spur Wasserdampf, die er nicht entfernen konnte. Bei einer Wiederholung der Versuche von Crookes fand der Verf., daß in der That der Wasserdampf auf die Viskosität des Wasserstoffs nur einen minimalen Einfluß ausübt. Das Verhältnis der Viskosität des Wasserstoffs zu der der Luft fand er = 0.586, während Stokes dasselbe zu 0.500 bestimmt hatte. Eine Erklärung für diese Abweichung kann der Verf. nicht geben. *Rosenheim.*

Gruppe I.

Die Zusammensetzung und Löslichkeit von Natriumferrocyanid, von JAMES T. CONROY. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1898] 17, 108—106.)

Der Wassergehalt des Salzes, über welche in der Litteratur verschiedene Angaben vorkommen, wurde zu 10 Mol. festgestellt. Die Bestimmung der Löslichkeit von 0—100° ergab, daß das Natriumferrocyanid unterhalb 54° schwerer, oberhalb dieser Temperatur leichter löslich ist als das entsprechende Kaliumsalz. Ferner wurden Versuche angestellt über die Löslichkeit der beiden Salze in Lösungen mit gleichem Metallion, welche mit den modernen theoretischen Anschauungen im Einklang stehen. *Rosenheim.*

Die Ammoniaksodafabrikation und der Sodahandel der Vereinigten Staaten, von J. A. BRADBURN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1898] 14, 55—59, 78—88 und 102—106.)

Über den Einfluß des Salzzusatzes in der Ammoniaksodafabrikation, von KONRAD W. JURISCH. (*Zeitsch. angew. Chem.* [1897] 688—691 und 713—717.)

Technische Untersuchung, die im Original nachgesehen werden muß.

Rosenheim.

Abwässer der Ammoniaksodafabriken, von KONRAD W. JURISCH. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1898] 130—135.)

Bildung von metallischem Natrium aus Natriumsuperoxyd, von HEINRICH BAMBERGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 451.)

Beim Erhitzen von Natriumsuperoxyd mit Kohle oder Calciumcarbid auf ca. 300—400° tritt unter heftigem Erglühen Reduktion ein, wobei metallisches Natrium abdestilliert. Der Reaktionsverlauf ist folgender:

1. $3\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{C} = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2$, bezw.
2. $7\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CaC}_2 = 2\text{CaO} + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{Na}_2$.

Der Versuch ist zu Demonstrationszwecken sehr geeignet. *Rosenheim.*

Dissociationsspektren geschmolzener Salze. Alkalimetalle: Natrium, Lithium, von A. DE GRAMONT. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [8] 17, 77—80.)

Durch elektrische Funken bei starker Kondensation wurde das Spektrum geschmolzener Salze der Alkalimetalle untersucht. Die Linien des Metalls ergaben sich nach Abzug der Linien der Metalloide. Unter den gewählten Versuchsbedingungen traten nur die Linien der Elemente und keine Banden in der Verbindung auf. Bei Untersuchung der Karbonate erhält man nur das Spektrum des Metalles, da das Spektrum des Kohlenstoffs nur unter ganz besonderen Bedingungen auftritt. Die Dissociation der einzelnen Salze nimmt in folgender Reihenfolge ab:

Chloride, Bromide Jodide, Sulfate, Phosphate, Karbonate und Fluoride.

E. Davidis.

Dissociationsspektren geschmolzener Salze, von A. DE GRAMONT. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [8] 780—82.

Nach der oben angegebenen Methode wurden die Dissociationsspektren von Kalisalzen untersucht und hieraus das Spektrum des Kaliums abgeleitet.

E. Davidis.

Die chemischen Eigenschaften konzentrierter Lösungen einiger Salze.

Teil I. Kalium-Doppel-Karbonate. Von WILLIAM COLEBROOK REYNOLDS. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 262—267.)

Konzentrierte Lösungen von Kaliumkarbonat lösen eine ganze Anzahl von Schwermetallsalzen auf unter Bildung von Doppelcarbonaten, die je nach der Natur der zweiten Basis mehr oder weniger gut krystallisieren. Zur Darstellung eignen sich am besten die Acetate oder Nitrate der Schwermetalle. Es wurden so erhalten:

1. Kupferkaliumkarbonat, $a. CuK_2(CO_3)_2$ (wasserfrei), dunkelblaue, sechsseitige Tafeln; $b. CuK_2(CO_3)_2 + 1H_2O$, hellblaue, seidenglänzende Nadeln; $c. CuK_2(CO_3)_2 + 4H_2O$, große, viereckige, grünblaue Tafeln.
2. Kobaltkaliumkarbonat, $CoK_2(CO_3)_2 + 4H_2O$, sechsseitige rosa Krystalle.
3. Nickelkaliumkarbonat, $NiK_2(CO_3)_2 + 4H_2O$, schwachgrüne Krystalle.
4. Magnesiumkaliumkarbonat, $MgK_2(CO_3)_2 + 4H_2O$.
5. Mangankaliumkarbonat, $MnK_2(CO_3)_2 + 4H_2O$, sehr schwer in der Karbonatlösung löslich, muß in der Kälte dargestellt werden.
6. Ferrokaliumkarbonat, $FeK_2(CO_3)_2 + 4H_2O$, weiße Stufen.
7. Calciumkaliumkarbonat, $CaK_2(CO_3)_2$, wasserfrei, Krystallform von Nr. 1—5 abweichend.
8. Silberkaliumkarbonat, $AgKCO_3$, weiß leicht reduzierbar.
9. Wismutkaliumkarbonat, $Bi_2OK_4(CO_3)_4 + H_2O$.

Die sämtlichen Verbindungen werden von viel Wasser zersetzt. Nr. 2, 3, 4, 8 sind bereits früher auf andere Weise erhalten worden. Die übrigen Verbindungen waren bisher unbekannt.

Rosenheim.

Über Kupfer-Alkali-Glycerinverbindungen, von FRIEDRICH BULLNHEIMER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1453—1457.)

Aus Kupferhydroxyd, Glycerin, Ätznatronlösung im gewissen Verhältnis wurde durch Zusatz von Alkohol eine Verbindung $(C_3H_5O_2CuNa)_2 + C_3H_5OH + 9H_2O$ in hellblauen kleinen Krystallnadeln, die ziemlich zersetzlich sind, erhalten. In Gegenwart einer gewissen Menge von Natronsalpeter unter veränderten Versuchsbedingungen dagegen erhält man: den in sechseitigen Täfelchen krystallisierenden Körper $C_3H_5O_2CuNa + 3H_2O$, der stets mit $NaNO_3$ verunreinigt ist. Nach einer ähnlichen Methode erhielt man ein Lithumkupferhydrat $C_3H_5O_2CuSi + 6H_2O$, ein ultramarinblaues Krystallpulver.

Rosenheim.

Beziehungen zwischen dem krystallographischen Charakter isomorpher Salze und dem Atomgewicht der in ihnen enthaltenen Elemente.

Eine vergleichende krystallographische Studie der normalen Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium, von ALFRED EDWIN TURTON. (*Journ. Chem. Soc.* [1897] 71, 846—920.)

Die vorliegende, umfangreiche Arbeit beschäftigt sich besonders mit der Bestimmung der physikalischen Konstanten der Alkaliselenate. Nach einer Beschreibung der Darstellung des Materials werden die analytischen Daten gegeben, die die völlige Reinheit der untersuchten Körper garantieren. Es folgen

Löslichkeitsbestimmungen, die durch eine Tabelle über die spez. Gew. verschieden konz. Lösungen abgeschlossen werden. — Die morphologisch-kristallographische Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung sämtlicher Krystallwinkel, der Axenverhältnisse und der Spaltbarkeit. — Wegen der großen Zerfiesslichkeit der Krystalle waren zur Bestimmung ihres spez. Gew. besondere Vorrichtungen nötig. — Besonders eingehend sind die optischen Eigenschaften studiert. Es wurden untersucht: Lage der optischen Axenebene und der Mittellinien in derselben; Winkel der optischen Axen und seine Änderung mit der Temperatur; die Brechungsexponenten für alle Axen und für verschiedene Linien des Spektrums, sowie der Einfluss der Temperatur auf den Brechungsexponenten. Aus den letzteren Zahlen sind die molekularen optischen Konstanten (Refraktion, Dispersion) berechnet. Schließlich wurde noch das Refraktionsäquivalent der verschiedenen Körper in Lösung bestimmt.

Es ergaben sich zahlreiche Gesetzmäßigkeiten, die folgendermaßen zusammengefaßt werden: Die gesamten morphologischen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle der rhombischen normalen Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium zeigen progressive Änderungen, welche sich anschließen an die Unterschiede der Atomgewichte der in ihnen enthaltenen Alkalimetalle. Diese Änderungen sind also Funktionen der betreffenden Atomgewichte, und zwar im allgemeinen Funktionen ihrer höheren Potenzen. *Rosenheim.*

Die Zersetzung der Silbersalze durch Druck, von J. E. CLYDES und F. BRAUN.

(*Phil. Mag.* [1897] [5] 44, 172—173.)

CAREY LEA hatte bereits nachgewiesen, daß durch hohen Druck Zersetzung der Silbersalze eintritt. Zum näheren Studium dieses Vorganges bestimmten die Verf. die elektromotorische Kraft, die auftritt, wenn AgBr zwischen Platin und Silber einem hohen Druck ausgesetzt wird. Die elektromotorische Kraft der Kette Pt—Br—Ag ist 0.95 Volt. Mit der Bromsilber-Kombination wurde im Maximum eine elektromotorische Kraft von 0.09 Daniell erhalten. Würde AgBr. durch AgCl resp. AgJ ersetzt, so erhielten die Verf. 0.03 resp. 0.04 Daniell. Unter hohem Druck wird AgBr sogar in 3—4 mm dicken Schichten transparent und vergrößert seinen elektrischen Widerstand bedeutend.

Rosenheim.

Über Silberplumbit, von FRIEDR. BULLNHEIMER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1287—1289.)

Aus dem Gemisch einer ammoniakalischen Silberlösung und einer alkalischen Bleilösung scheiden sich beim Erwärmen braune Nadelchen von der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{PbO}_3 = \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ aus, welche monoklin und stark lichtbrechend sind. Beim Erhitzen verändert der Körper Farbe und Gewicht, ohne seinen Glanz einzubüßen; beim Glühen wird er vollständig in Metall und Sauerstoff zersetzt. Unlöslich in Wasser, Ammoniak, Kalilauge; löslich in Essig- und Salpetersäure. HCl und H_2SO_4 greifen den Körper nur langsam an; schnell dagegen konz. H_2SO_4 , HF und HJ. Spez. Gew. = 8.60. Die Farbe der Krystalle wird mit zunehmender Größe dunkler.

Rosenheim.

Über die Natur einiger Kupfergläser, von PAUL ZULKOWSKI. (*Chem. Ind.* [1897] 20, 134—139.)

Mittels geeigneter Kupferpräparate lassen sich drei verschiedene Arten von Gläsern herstellen: das durchsichtige, karminrote Rubinglas, das undurchsichtige, hochrote Hämatinon oder „Porpora“ und der mit metallglänzenden

Flittern durchsetzte Aventurin. Man nahm bisher meistens an, daß im ersteren das Kupfer im metallischen Zustande gelöst sei, und zwar mußte man zur Erklärung gewisser Erscheinungen (z. B. daß stark erhitztes Rubinglas beim schnellen Abkühlen farblos erstarrte) zwei verschiedene Modifikationen des Kupfers voraussetzen. In der Porpora sollte körnig ausgeschiedenes Kupfer, im Aventurin in Blättern ausgeschiedenes Kupfer enthalten sein. Der Verf. ist nun der Ansicht, daß im Rubinglas gelöstes Kupferoxydul, in der Porpora krystallinisch ausgeschiedenes Kupferoxydul enthalten sei, während er über Aventurin mit den früheren Erklärern übereinstimmt. Zum Beweise läßt er auf die verschiedenen fein gepulverten Glassorten Kupferoxydammoniak einwirken. Diese wird nur beim Aventurin entfärbt, weil die Reaktion $\text{Cu} + \text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O}$ vor sich geht; bei den beiden anderen Gläsern tritt keine Farbenänderung ein, weil sie kein metallisches Kupfer enthalten. Auf Grund dieser Annahmen giebt der Verf. eine Theorie über die Bildung der verschiedenen Kupfergläser, die, auf dem Boden der van't Hoff'schen „Theorie der festen Lösungen“ stehend, verschiedene bei der Fabrikation des Glases auftretende Erscheinungen zu erklären geeignet ist.

Rosenheim.

Über Doppelthiosulfate von Kupfer und Kalium, von W. MUTHMANN und L. STÜTZEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1732—1735.)

Eine Untersuchung der Doppelthiosulfate von Kupfer und Natriumführte zu dem Ergebnis, daß die zahlreichen beschriebenen Verbindungen nur isomorphe Gemische sind. Die Verf. erhalten beim Vermischen von 80 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mit 20 g CuSO_4 und Verdünnen eine Verbindung $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{CuS}_2\text{O}_8 = \text{Cu} < \begin{smallmatrix} \text{S}-\text{SO}_3\text{K} \\ \text{S}-\text{SO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$, die in weißen Nadeln krystallisiert, welche sie als Kupferoxydverbindung ansprechen und für identisch erklären mit einem von COHEN (*Journ. Chem. Soc.* [1887] 51, 38) beschriebenen Körper $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Das Verhalten gegen Reagentien soll für die Cupriformel sprechen. — Aus 15—20 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 10 g CuSO_4 wurde dagegen beim Verdünnen auf 200 ccm eine Cuproverbindung der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ resp. $+ 4\text{H}_2\text{O}$ in gelben Prismen resp. in Krystallkörnern erhalten, das gleichfalls von COHEN jedoch mit $3\text{H}_2\text{O}$ beschrieben ist.

Rosenheim.

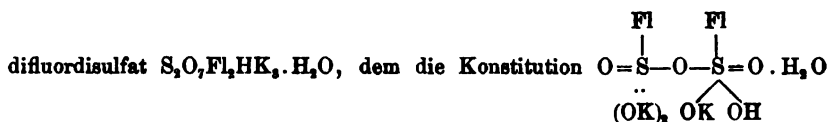
Über Alkalithiosulfate des Kupfers, von A. ROSENHEIM und S. STEINHÄUSER. (Vorläufige Mitteilung.) (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1876—1877.)

Die Verf. sind mit einer umfassenden Untersuchung über Alkalithiosulfate und Alkalisulfate des Kupfers, Silbers und Goldes beschäftigt. Die Natriumkupferthiosulfate erklären sie in Übereinstimmung mit MUTHMANN und STÜTZEL (vergleiche das vorige Referat) meistens für isomorphe Gemische. Die folgenden Salze wurden dargestellt: 1. $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, gelb, krystallinisch, 2. $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, gelbe Prismen, 3. $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, weiße Nadeln, 4. $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, gelbe Prismen, 5. $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, weiße Nadeln, 6. $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2\text{BaS}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallinischer weißer Niederschlag.

Rosenheim.

Über ein Fluorsulfat und ein Fluorphosphat des Kaliums resp. Rubidiums, von R. F. WEINLAND und J. ALFA. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 123—126.)

Beim Behandeln von Kaliumsulfat mit Flußsäure bildet sich ein Trikalium-



zukommen soll. Der Körper ist gut krystallisiert und recht beständig; ebenso das analoge Rubidiumsals. Auf ähnliche Weise wie die Fluorsulfate kann man unter gewissen Bedingungen Fluorphosphate erhalten. Es wurden so dargestellt Monokaliummonofluorphosphat, $\text{PO}_3\text{FlHK} \cdot \text{H}_2\text{O}$, dem die Konstitutions-

formel $\text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \text{Fl} \\ \diagup \\ \text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OK} \end{array}$ zugeschrieben wird, und das entsprechende Rubidium-

sals. Weder von den Sulfaten, noch von den Phosphaten ließen sich die Natrium- und Ammonsalze erhalten.

Rosenheim.

Der Sulman-Teed-Bromo-Cyanid-Prozess zur Extraktion von Gold, von H. L. SULMANN und F. L. TEED. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 961—970.)

Metallisches Gold aus Erzen wird durch Kaliumcyanidlösung nur in Gegenwart von Sauerstoff gelöst. Da nun an letzterem leicht Mangel eintritt, so geht die Lösung oft nur langsam und unvollständig vor sich; dagegen verläuft der ganze Extraktionsprozeß sehr glatt, wenn dem Kaliumcyanid Bromcyan zugesetzt wird. — $\text{CNBr} + 8\text{KCN} + \text{Au}_2 = 2\text{KAu}(\text{CN})_2 + \text{KBr}$. — Aus der so entstandenen Lösung wird das Gold durch Zinkstaub in besonderen Apparaten abgeschieden und dann durch Destillation vom überschüssigen Zink getrennt. Die ganze technische Anordnung und Arbeitsweise ist im Original nachzusehen.

Rosenheim.

Die krystallinische Struktur von Gold- und Platinklumpen und von Goldbarren, von A. LIVERSIDGE. (*Journ. Chem. Soc.* [1897] 71, 1125—1131).

Durch Ätzung polierter Flächen wurde nachgewiesen, daß sowohl die natürlich vorkommenden Goldklumpen, als auch die gegossenen Barren eine durchaus krystallinische Struktur zeigen. Ebenso verhält sich das Platin. Auf zahlreichen Tafeln sind Abbildungen der untersuchten Ätzflächen gegeben.

Rosenheim.

Gruppe II.

Über das relative Verhalten der H- und K-Linie im Spektrum des Calciums, von WILLIAM HUGGINS und Frau HUGGINS. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 61, 433—441.)

Aus dem Funkenspektrum des Calciums verschwinden bei abnehmender Konzentration des Calciums an den Polen nach und nach alle Linien mit Ausnahme der H- und K-Linie, welche auch noch bei außerordentlich geringen Mengen dieses Elementes sichtbar sind. Aus diesen Thatsachen läßt sich das merkwürdige Verhalten der Calciumlinien im Sonnenspektrum erklären.

Rosenheim.

Die Löslichkeit von Kalk in Gegenwart von Natrium- und Kaliumchlorid bei verschiedenen Temperaturen, von GODFREY L. CABOT. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 417—419.)

In verdünnten Lösungen von Natrium- und Kaliumchlorid ist Kalk leichter löslich als in reinem Wasser. Die Löslichkeit nimmt zu, bis $\frac{1}{5}$ der zur Sättigung nötigen Chloridmenge vorhanden ist, dann nimmt sie wieder ab und

erreicht bei gesättigten Chloridlösungen ein Minimum, welches tiefer liegt als die Löslichkeit in reinem Wasser, vorausgesetzt, daß die Temperatur für jede Versuchsreihe konstant bleibt. Diese Regel gilt für sämtliche Temperaturen. Natriumchlorid löst in allen Fällen mehr Kalk als gleich starke Lösungen von Kaliumchlorid. Variiert man die Temperatur der verschiedenen Lösungen, so zeigt sich, daß die Löslichkeit stets mit steigender Temperatur abnimmt. Die Maximalmenge an Kalk enthält eine Lösung von 60—120 g Chlorid im Liter bei möglichst niedriger Temperatur. Die Minimalmenge enthält eine gesättigte Chloridlösung bei Siedetemperatur.

Rosenheim.

Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalks, von Prof. KARL ZULKOWSKI. (*Chem. Ind.* [1898] 21, 69—79 und 96—101.)

Der Verf. faßt die Resultate seiner sehr umfangreichen Untersuchung etwa folgendermaßen zusammen:

1. Die für die Cementezeugung tauglichen Hochofenschlacken sind hochbasische Metasilikate, deren leicht stattfindende Selbstzersetzung nur durch plötzliche Abkühlung (Granulierung) hintangehalten werden kann.

2. Zufolge ihrer anhydridartigen Konstitution haben sie das Bestreben, Wasser aufzunehmen, was durch die Gegenwart alkalischer Substanzen wesentlich unterstützt wird, ohne daß letztere eine chemische Verbindung eingehen. Silikate dieser Art werden als Hydraulite bezeichnet.

3. Bei langsamer Abkühlung solcher Schlacken findet eine Zersetzung oder Entmischung (analog der Entglasung) statt, wodurch die Eigenschaft, als Hydraulit zu wirken (vergl. 2. und 4.) vernichtet wird.

4. Die Wasserbindung der gepulverten hochbasischen Metasilikate ist mit einer Formänderung und Volumenvermehrung der Körner verbunden, wodurch dieselben alle vorhandenen Hohlräume ausfüllen und so allmählich zu kompakten Massen erstarren.

5. Portlandcement ist wie Schlackencement ein Gemisch eines der granulierten Hochofenschlacke analogen Hydraulits mit soviel Ätzkalk, als beim Brennen unverbunden zurückbleibt. Der Unterschied zwischen beiden besteht nur darin, daß beim Schlackencement der notwendige Ätzkalk in Form von Kalkhydrat zugesetzt werden muß.

6. Der Ätzkalk des Portlandcements läßt sich durch kein chemisches Agens quantitativ entziehen und seine Gegenwart nur indirekt darthun.

Rosenheim.

Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalks, von Prof. KARL ZULKOWSKI. 1. Fortsetzung. (*Chem. Ind.* [1898] 21, 225—234.)

Die vorliegende Arbeit, eine Fortsetzung des obenstehenden Referates, beschäftigt sich hauptsächlich mit synthetischen Versuchen über die sogen. „Hydraulite“. Auch die Borsäure wird in den Kreis der Betrachtungen gezogen. Die bereits in der vorigen Arbeit aufgestellte Erhärtungstheorie wird in vollem Umfange bestätigt. Für die einzelnen Angaben gilt das im vorstehenden Referat Gesagte.

Rosenheim.

Darstellung und Eigenschaften der Boride des Calciums, Baryums und Strontiums, von MOISSAN und P. WILLIAM. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 1015—1020.)

Darstellung von Calciumborid: Ein Gemenge von 1000 g trockenem Cal-

ciumborat, 630 g reinem Aluminium und 200 g fein pulverisierter Zuckerkohle wird sorgfältig getrocknet und 7 Minuten in einem Kohlentiegel im elektrischen Ofen (900 Amp. und 4 Volt) erhitzt. Auf die Ausbeute ist Dauer und gleichmäßiges Erhitzen von großem Einfluß. Die erhaltene homogene Masse von metallglänzendem, krystallinischem Bruch wird nach dem Pulverisieren mit verdünnter Salzsäure behandelt; es entwickeln sich unangenehm riechende Gase von Wasserstoff, Acetylen, Methan und Borwasserstoff. Den Rückstand behandelt man mit kochender Salzsäure und wäscht alsdann mit Wasser. Um den resultierenden Rückstand noch von geringen Mengen harziger, organischer Substanz zu reinigen, wäscht man mit Äther und Toluol. Das Calciumborid behandelt man schließlich mit Fluorwasserstoffsäure, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther.

Das so erhaltene Pulver ist noch durch etwas Graphit und Borkohlenstoff verunreinigt. Calciumborid, CaB_2 , ist ein glänzendes, schwarzes Pulver, welches aus kubischen, gelben, durchsichtigen Krystallen besteht; $D_{15.2.23}$; es ritzt Bergkrystall und Rubin und schmilzt beim Erhitzen im elektrischen Ofen zu einer homogenen Masse mit krystallinischem Bruch. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom ändert sich das Calciumborid nicht, — von Fluor wird es in der Kälte schon, von Chlor erst in der Rotglut angegriffen; an der Luft erhitzt, verbrennt es erst bei Rotglut; Schwefeldampf wirkt unter denselben Bedingungen ein. Wasser wirkt auf Calciumborid unter Wasserstoffentwicklung erst bei 1000° ein. Geschmolzenes Calciumborid wird von Wasser unter Wasserstoffbildung ohne Entstehung von Acetylen angegriffen. Demnach existiert scheinbar ein an Bor weniger reiches, durch Wasser zersetzliches Calciumborid. Gasförmige Wasserstoffsäuren wirken bei dunkler Rotglut ein; verdünnte und konz. Salpetersäure greift Calciumborid energisch an. Oxydationsmittel (Bleioxyd, Kaliumnitrat) wirken bei Rotglut heftig ein, Bromwasser zersetzt es langsam, geschmolzenes Kaliumkarbonat, Bisulfat und Kalilauge dagegen sehr energisch.

Strontiumborid, SrB_2 . Darstellung in gleicher Weise; schwarzes Krystallpulver, $D_{15.3.28}$. Eigenschaften analog dem Calciumborid; Fluor hingegen wirkt erst in der Hitze ein.

Baryumborid, BaB_2 . Darstellung nach derselben Methode, jedoch leichter; kleine regelmäßige Krystalle $D_{15.4.36}$. E. Davidis.

Fabrikation von Chlorbaryum und Blanc fixe, von KONRAD W. JURISCH. (*Zeitschn. angew. Chem.* 1898, 198.)

Basische Cadmiumsalze, von M. TASSILY. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [8] 17, 588—591.)

Erhitzt man konz. Lösungen von Cadmiumjodid, bzw. Cadmiumbromid mit Cadmiumoxyd im Rohr auf 200° , so erhält man in schlechter Ausbeute Cadmiumoxyjodid, CdJ_2 , $\text{CdO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, als doppelbrechende Krystalle, die von Wasser nicht zersetzt werden, und Cadmiumoxybromid, $\text{CdBr}_2 \cdot \text{CdO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kleine, auf polarisiertes Licht einwirkende Krystalle.

Bei Zusatz von konz. Ammoniak zu Lösungen von Cadmiumchlorid und Cadmiumbromid bilden sich gleichzeitig einbasisches Salz und ein Ammoniak-salz, welche nur schwer zu trennen sind. Mit verdünntem Ammoniak und verdünnten Salzlösungen entsteht zuerst ein Niederschlag des basischen Salzes und in den Mutterlaugen das Ammoniak-salz. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Ammoniak-salze entsprechen den Formeln $\text{CdCl} \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CdBr} \cdot 2\text{NH}_3$,

$\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Diese Verbindungen sind mit den beim Lösen der Cadmiumsalze in Ammoniak entstehenden Verbindungen identisch. Die bei diesem Verf. entstehenden Oxyalze sind von gleichem Typus wie die Salze von HABERMANN (*Monatsh. Chem.* 5, 432) und zeigen die Zusammensetzung $\text{CdBr}_2 \cdot \text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CdJ}_2 \cdot \text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die basischen Salze werden durch Wasser gespalten. *E. Davidis.*
Über die Quecksilberhalogenverbindungen des Antipyrins, von C. SCHUTTEN.

(*Bull. Acad. Belge* [3] [1897] 33, 821—842.)

Sehr ausführliche Beschreibung über Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen des Antipyrins mit HgCl_2 , HgBr_2 , HgJ_2 und $\text{Hg}(\text{CN})_2$. *Rosenheim.*
Die Einwirkung von Natriumhyponitrit auf Lösungen von Merkurisalzen,

VON P. CHANDRA RAY. (*Journ. Chem. Soc.* [1897] 71, 1097—1104.)

Beim Umsetzen einer möglichst neutralen konz. Merkurinitritlösung mit einer solchen von Natriumhyponitrit — die nach ihrer Darstellung Kaliumsulfat enthält — entsteht ein weißer gelatinöser Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{NO})_2 + 3\text{HgO} + 5\text{H}_2\text{O}$. Bei Anwendung von HgCl_2 an Stelle von Merkurinitrit entsteht eine Verbindung $\text{Hg}(\text{NO})_2 + 3\text{HgO} + 3\text{H}_2\text{O}$. Die Mutterlauge des ersten Körpers giebt beim Verdünnen oder beim längeren Stehen ein gelbliches, basisches Sulfat, $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (die Schwefelsäure entstammt dem Kaliumsulfat) und nach dem Abfiltrieren dieses Körpers beim Kochen eine gelbe krystallinische Verbindung von derselben Zusammensetzung, doch wasserfrei. — Der Verf. nimmt in den Quecksilbernitriten und Hyponitriten eine direkte Bindung zwischen Metall und Stickstoff an. *Rosenheim.*

Neue Darstellungsweise von Merkurihyponitrit, von P. CHANDRA RAY.

(*Journ. Chem. Soc.* [1897] 71, 1105—1106.)

Versetzt man eine neutrale Lösung von Merkurinitrit (Darstellung derselben *Journ. Chem. Soc.* 71, 348) mit Kaliumcyanid, so geht folgende Reaktion vor sich: $\text{Hg}(\text{NO})_2 + 2\text{KCN} = \text{Hg}(\text{NO})_2 + 2\text{KCNO}$. Beim Stehen setzt sich dann ein pulveriger Körper von der Zusammensetzung $3\text{Hg}(\text{NO})_2 + 5\text{HgO} + 5\text{H}_2\text{O} = 3\text{Hg}(\text{NO})_2 + 5\text{Hg}(\text{OH})_2$ ab. *Rosenheim.*

Über Naphtholquecksilberverbindungen, von EUG. BAMBERGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2624—2626.)

Beim Vermischen einer essigsauren Lösung von Quecksilberoxyd mit einer essigsauren Lösung von β -Naphthol fällt sofort ein krystallisierter Niederschlag von β -Oxynaphthylquecksilberacetat aus, der in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Löslich in NaOH und wieder fällbar durch CH_3COOH . Giebt mit Schwefelammon einen rein gelben Niederschlag. Durch Säuren und durch Diazotate ist die Verbindung sehr leicht spaltbar. *Rosenheim.*

Über die Einwirkung von Acetylen auf Merkurinitrat, von K. A. HORMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2788—2787.)

Vor einiger Zeit (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 2212) beschrieb der Verf. eine Verbindung $\text{C}_2\text{Hg}_2\text{NO}_4\text{H}$, die aus Acetaldehyd und Merkurinitrat entsteht; dieselbe Verbindung bildet sich in der Kälte aus $\text{Hg}(\text{NO})_2$ und C_2H_2 , während nach ERDMANN und KÖTNER (*Z. anorg. Chem.* 18, 54) in der Hitze $\text{C}_2\text{Hg}_2\text{NO}_4\text{H}_2 = \text{HgC}:\text{CHg} + \text{HgNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, also eine Verbindung von Merkurokarbid mit Merkurinitrat, entsteht. Der Verf. weist nun nach, daß der letztere Körper keine Merkuro-, sondern eine Merkuriverbindung sei, daß er ferner nicht als Acetylid, sondern als substituiertes Acetaldehyd aufgefaßt werden müsse, wie die zuerst erwähnte Verbindung und daß seine Zusammensetzung

im reinen Zustande $C_2Hg_3NO_5H$ ist. Dieses Präparat ist mit dem EDMANN-KÖTHNER'schen identisch. Als Konstitutionsformel wird vorgeschlagen $NO_3 - HgH - O = Hg_2 > C - C < O$. Die qualitativen Reaktionen sprechen alle für diese Auffassung. Rosenheim.

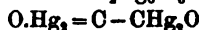
Bemerkung über die Einwirkung von Acetylen auf Merkurinitrat, von

P. KÖTHNER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2475.)

Mit Bezug auf die Publikation von K. A. HOFMANN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 2212) weist der Verf. darauf hin, daß er bereits 1895 die Einwirkung von Acetylen auf Merkurinitrat studiert habe und daß er bereits damals die engen Beziehungen zwischen der gewonnenen Quecksilberverbindung und Vinylalkohol resp. Acetaldehyd erkannt habe. Er glaubt, daß unter wenig verschiedenen Bedingungen verschiedene Körper entstehen können. Rosenheim.

Über Oxymercaphide, von K. A. HOFMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1904—1909.)

Beim Behandeln von gelbem Quecksilberoxyd mit Spirit und etwas Natronlauge erhält man eine im reinen Zustande schön citronengelbe, schwere Base von der Zusammensetzung $C_2Hg_5O_4H_2$, welche sich durch Säuren in sehr beständige Salze überführen läßt, aus denen sie wieder durch Alkali abgeschieden wird. Die Base zeichnet sich durch ihre große Explosionsfähigkeit beim Erhitzen aus, während sie gegen Stofs und Schlag ziemlich unempfindlich ist. Das Nitrat hat die Zusammensetzung: $C_2Hg_5O_4H_2(NO_3)_2$; das Sulfat $C_2Hg_5O_4H_2(SO_4)_2$, das Chlorid $C_2Hg_5Cl_2$. Nach seinen Reaktionen ist die



Konstitution des Körpers $\begin{array}{c} | \quad | \\ HOHg \quad HgOH \end{array}$. Die Salze sind nicht explosiv. Mit

Cyankalilösung liefert die Base eine Verbindung $C_2Hg_4(CN)_2$, eine gelbe, lichtempfindliche Substanz, welche explosiv ist und der die Konstitution $CN - Hg.C.C.Hg - CN$ zugeschrieben wird.



Die gleiche Base wie aus Alkohol wurde auch aus Paraldehyd erhalten. Ähnlich wie Äthylalkohol verhält sich auch Propylalkohol, der eine Base bildet, die ein schönes Cyanid bildet. Aceton giebt mit Natronlauge und HgO einen weißlichen Körper, der ein Nitrat der Zusammensetzung $C_3Hg_5H_7O(NO_3)_2$ liefert, aus welchem durch NaOH eine Verbindung $C_3Hg_5H_7O_2$ sich bildet. Rosenheim.

Gruppe III.

Hypertitanate und Hyperborate, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY.

(*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 678—680.)

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Ätznatron auf Borax resultiert beim Ausfällen mit Alkohol in der Kälte ein weißer Körper, dessen Sauerstoffgehalt zwischen $NaBO_2$ und NaO, BO_2 liegt. Er ist unter Sauerstoffentwicklung im Wasser löslich; aus der Lösung scheidet sich das schwer lösliche $NaBO_2 + 4H_2O$ aus, das auch aus einer Lösung äquimolekularer Mengen von Borax und Ätznatron durch H_2O_2 sich in großen durchsichtigen Prismen bildet. Dieser Körper ist an der Luft beständig, ebenso in der Kälte in Wasser. Die Vf. schloßen aus ihren Versuchen, daß Überborsäure mit Hyperoxyden zwar Verbindungen bildet, daß diese aber sehr unbeständig sind, in Übereinstimmung mit dem von ihnen

aufgestellten Gesetz, daß die Beständigkeit derartiger Verbindungen mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Hypertitanate. Zu der aus TiCl_4 hergestellten Übertitansäure wurde H_2O_2 und Basis bis zur Lösung in starker Kälte hinzugesetzt und dann mit Alkohol gefällt.

1. Hypertitanat-Kaliumsuperoxyd, $\frac{\text{K}_2\text{O}_4}{\text{K}_2\text{O}_4} > \text{TiO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, weiße, kristallinische, zerfließliche Masse; wird unter Sauerstoffabgabe gelb.

2. Hypertitanat-Natriumsuperoxyd, $(\text{Na}_2\text{O}_4)_4\text{Ti}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$, weiße, kleine Prismen, scheidet aus KJ kein Jod aus; entwickelt mit Wasser Sauerstoff. An der Luft ist der Körper einige Zeit haltbar. Eventuell wäre auch die Formel $(\text{Na}_2\text{O}_4)_2\text{TiO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in Betracht zu ziehen; doch geben die Vf. der ersteren den Vorzug.

Rosenheim.

Hyperborate und Hypertitanate, von P. MELIKOFF und PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* (1898) 31, 953–956.)

Fortsetzung der Abhandlung *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 678. Vergl. vorstehendes Referat.

Ammoniumhyperborat, $\text{NH}_4\text{BO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus einer Lösung von Borsäure in Wasserstoffsuperoxyd durch Ammoniakzusatz und Fällern mit Alkohol. Weiße, lamellenartige, isotrope Krystalle. Trocken sehr beständig; entwickelt mit verdünnter H_2SO_4 Wasserstoffsuperoxyd mit konz. H_2SO_4 Ozon. In Lösung tritt Zersetzung ein, wobei event. Ammonnitrit entsteht.

Baryumhyperborat, $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$, durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz erhalten; schwer löslich.

Calciumhyperborat (nicht analysiert) entsteht wie das Ba-Salz; ebenso die unlöslichen Nickel- und Kupfersalze.

Von der Übertitansäure existieren zwei Salztypen: $(\text{R}_2\text{O}_4)_2\text{TiO}_2$ und $\text{R}_2\text{O}_4\text{TiO}_2$.

Neutrales Hypertitanat-Natriumhyperoxyd, $\text{Na}_2\text{O}_4\text{TiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, aus TiO_2 , 2NaOH und H_2O_2 durch Alkoholfällung, zuerst ölige Flüssigkeit, dann gelbes Krystallpulver.

Hypertitanat-Ammoniumhyperoxyd, $(\text{NH}_4)_2\text{O}_4\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, aus NH_3 , TiO_2 und H_2O_2 durch Alkoholfällung. Gelbe, weiche, seidenglänzende Prismen. Trocken ziemlich beständig.

Neutrales Hypertitanat-Baryumhyperoxyd, $\text{BaO}_4\text{TiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, durch doppelte Umsetzung aus dem neutralen Natriumsalz erhalten.

Voluminöser, gelber Niederschlag, der mit HCl Chlor entwickelt.

Aus dem Natriumsalz und Nickelsulfat entsteht ein hellgrünes Nickelsalz.

Rosenheim.

Aluminium als Reduktions- und Heizmaterial, von HANS GOLDSCHMIDT und CLAUDE VAUTIN. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 17, [1898.] 543–545.)

Bei den Versuchen zur Darstellung von Aluminiumsulfid wurde beobachtet, daß beim Erhitzen von Bleisulfid mit metallischem Aluminium eine sehr heftige Reaktion eintritt, wobei Blei und Aluminiumsulfid sich bildet. Weiterhin zeigte sich, daß mit Ausnahme der Alkalien und der alkalischen Erden sämtliche Metallsulfide durch Aluminium reduzierbar sind. Ebenso sind auch unter gewissen Bedingungen alle Oxyde durch dieses Metall reduzierbar, wobei zum Teil die reinen Metalle zum Teil Legierungen entstehen. Die Oxyde folgender Metalle wurden reduziert: Chrom, Mangan, Eisen, Kupfer, Titan, Bor, Wolfram, Molybdän,

Nickel, Kobalt, Zirkon, Vanadin, Niob, Tantal, Cer, Thorium, Baryum, Calcium, Natrium, Kalium, Blei und Zinn. Entsprechend der hohen Bildungswärme des Aluminiumoxyds entsteht bei dieser Reaktion eine außerordentlich hohe Temperatur, die sich bis 3000° steigern kann. Um die Reaktion einzuleiten, ist es nicht nötig, das ganze Gemisch zu erhitzen, vielmehr genügt es, die Verbrennung an einer Stelle durch eine „Zündkirsche“ einzuleiten, worauf sie sich durch die ganze Masse fortsetzt. Um diesen Reduktionsvorgang zu Heizzwecken nutzbar zu machen, benutzt man ein Gemisch von Fe_2O_3 und Al, dem Magnesia oder Kalk zugesetzt wird. — Auch Phosphate, Sulfate und Nitrate lassen sich durch Al reduzieren.

Rosenheim.

Die Verkupferung von Aluminium, von F. NEESEN. (*Arch. sc. phys. nat.* [1896], 428—431.)

Bemerkungen über die galvanische Verkupferung des Aluminiums, von CHARLES MARGOT. (*Arch. sc. phys. nat.* [1896] 432—433.)

Gefärbte Legierungen des Aluminiums, von CHARLES MARGOT. (*Arch. sc. phys. nat.* [1896], 34—38.)

Das Aluminium bildet mit Gold, Platin, Palladium, Kobalt und Nickel Legierungen, die sich alle durch merkwürdige intensive Färbungen auszeichnen. Ihre Struktur ist krystallinisch; sie werden deswegen als chemische Verbindungen angesprochen.

Rosenheim.

Binäre Aluminiumverbindungen und ihre Reduktion auf chemischem und elektrischem Wege. Übersicht über die Metallurgie des Natriums, von HENRY S. BLACKMORE. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 219—223.)

Der Verf. giebt eine vollständige, zum Teil kritische Übersicht über die sämtlichen Methoden, die in der Technik für die Darstellung derjenigen Aluminiumverbindungen angewendet werden, aus denen auf elektrischem oder chemischem Wege metallisches Aluminium gewonnen werden kann. Es kommen hierfür in Betracht Oxyd, Fluorid, Chlorid und Sulfid. Im Anschluß an die Darstellungsweise dieser Körper wird sodann besprochen, in welcher Weise die Reduktion (chemische und elektrische) gehandhabt wird und welche Fehler und Schwierigkeiten den einzelnen Methoden anhaften. Durch den Verf. selbst sind zahlreiche Verbesserungen an den einzelnen Prozessen angebracht worden.

Von besonderem Interesse ist die Reduktion von Aluminiumoxyd in einem Schmelzfluß durch Acetylen, wobei Metall und ein blaues, niederes Oxyd, welches Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, entsteht. Das blaue Oxyd soll die Basis des Ultramarins sein. — Im Anschluß an die Technik des Aluminiums wird eine kurze Darstellung der Metallurgie des Natriums gegeben.

Rosenheim.

Die Zusammensetzung der hydraulischen Cemente, von SPENCER B. NEWBERRY und W. B. NEWBERRY. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 887—894.)

In der vorliegenden Arbeit handelte es sich darum, endgültig festzustellen, welchen chemischen Verbindungen der hydraulische Cement seine Fähigkeit, unter Wasser fest und hart zu werden, hauptsächlich verdankt; sodann sollte die Rolle der fast stets in Cementen vorkommenden Körper, Eisen, Magnesia und Alkalien ermittelt werden. Die verschiedenen Fragen wurden auf synthetische Weise zu lösen versucht: d. h. es wurden die in Betracht kommenden Ver-

bindungen synthetisch dargestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht. Die Resultate sind folgende:

1. Die hauptsächlichsten Bestandteile des Portlandcements sind Tricalciumsilicat und Dicalciumaluminat; es läßt sich also für einen gegebenen Thon die Maximalmenge des anzuwendenden Kalkes berechnen.

2. Eisenoxyd kann in derselben Weise wirken wie Aluminiumoxyd, doch braucht in der Praxis die im Thon enthaltene Eisenmenge nicht in Rechnung gezogen zu werden.

3. Alkalien spielen für die Cementbildung keine Rolle, sie wirken höchstens schädlich.

4. Magnesia ist in keiner Weise fähig, den Kalk im Cement zu ersetzen.
Rosenheim.

Die Verfälschung des Portlandcements, von Harry STANGER und BERTRAM BLOUNT. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 858—863.)

In manchen Fabriken werden dem Portlandcement nach dem Brennen gewisse Stoffe zugesetzt, die angeblich die Qualität verbessern sollen. Die Untersuchungen des Verf. befassen sich mit den Wirkungen, die durch den Zusatz von sandigem Kalkstein, Gyps und Hochofenschlacke hervorgerufen werden. Er kommt zu dem Resultat, daß im allgemeinen alle nach dem Brennen dem Portlandcement zugefügten Materialien — ausgenommen ein Gypszusatz bis 2% — als Verfälschung zu betrachten sind, welche die Qualität verschlechtern. Hochofenschlacke ist der schädlichste Zusatz. *Rosenheim.*

Gruppe IV.

Studien über die Anwendung des Acetylgases bei der Beleuchtung, von L. U. BULLIER. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 646—654.)

Mit reinem Acetylen wie mit Gemischen dieses Gases mit Luft, Stickstoff, Kohlensäure, Wasserstoff und Leuchtgas hat der Verf. Versuche angestellt in der Richtung der Verwendbarkeit des Acetylens zu Leuchtzwecken. Aus den im Original näher einzusehenden Untersuchungen ergibt sich, daß das Leuchtgas in allen seinen Verwendungen keinen Ersatz im Acetylen findet. Der Zusatz anderer Gase verbessert zwar die Verwendbarkeit des Acetylens. Bei reinem Gas schwankt die Lichtausbeute zwischen 7 und 8 l pro Carcel bei Verwendung von besonderen Brennern, die auch zur Verbrennung des Ölgases benutzt werden. Gemische liefern dieselbe Ausbeute wie Acetylen; nur müssen sie an 50% von diesem Gase enthalten. Für ein und dieselbe Intensität vermindert sich der Verbrauch der Brenner in dem Maße, wie das Gemenge reicher an Acetylen wird. Gemische, welche einen großen Gehalt an CO₂ haben, sind unvorteilhaft. (Läßt sich denken! Ref.) Gemenge von reinem Stickstoff und Acetylen geben eine geringere Ausbeute als reines Acetylen. Bei Zusatz einer geringen Menge Sauerstoffes zu diesen beiden Gemischen werden die Resultate besser. Gemische von Acetylen mit viel Wasserstoff geben gute Resultate. Man könnte also Gemenge von Acetylgas mit Wassergas oder Gemenge von Stickstoff und Acetylen, welche wenig Sauerstoff (Luft) enthalten, anwenden. Das erstere Gemenge hat den Nachteil, daß es viel CO enthält. Das zweite Gemisch kann wohl nicht explosiv genannt werden. (?) *E. Davidis.*

Die Explosibilität des flüssigen Acetylens, von Prof. FRANK CLOWES. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 15, 209—210.)

Die Ursache der Leuchtkraft der Flammen von Kohlenwasserstoffen,
von WILFRID IRWIN. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 296—297.)

Der Verf. wendet sich gegen die Lawes'sche „Acetylentheorie“ über die Leuchtkraft von Flammen und weist auf einige Konsequenzen dieser Theorie hin, die mit seinen eigenen Versuchen im Widerspruch stehen. Nach des Verf. Ansicht ist der Vorgang in einer Leuchtgasflamme folgender: Die Kohlenwasserstoffe werden zunächst zu sehr wasserstoffarmen Verbindungen, wie Benzol, Naphtalin etc. kondensiert. Durch Sauerstoff werden dann diese Körper aufgespalten unter Bildung von CO, C und OH₄; das intensive Leuchten wird durch die Vereinigung des freien Kohlenstoffes mit Sauerstoff zu CO verursacht. — Die Versuche des Verf. sprechen zu Gunsten dieser Theorie. *Rosenheim.*

Versuche über das Flammenspektrum des Kohlenoxyds, von W. N. HARTLEY. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 61, 217—219.)

Brennendes Kohlenoxyd giebt ein völlig kontinuierliches Spektrum, dessen Intensität gegen das ultraviolette Ende hin abnimmt. *Rosenheim.*

Über die Dichtigkeit von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickoxydul,
von Lord RAYLEIGH. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] 62, 204—209.)

Kohlenoxyd wurde auf verschiedene Methoden aus Kaliumferrocyanid, Oxalsäure und Ameisensäure dargestellt. Die Dichte wurde gefunden zu 2.29906 (O=2.62760) oder zu 27.9989 (O=32). Aus dieser Zahl berechnet sich das Atomgewicht des Kohlenstoffes zu 11.9989 (O=16).

Für Kohlensäure wurde gefunden $D_{CO_2} = 3.6349$ (O=2.6276).

Für Stickoxydul ergab sich der Wert $D_{N_2O} = 3.6359$ (Mittelwert).

Die für die Bestimmung der Dichte benutzten Methoden sind bereits früher ausführlich beschrieben („On the Densities of the Principal Gases“, *Proc. Roy. Soc.* [1893] 53, 134). *Rosenheim.*

Über Verbindungen des Kohlendioxyds mit Wasser, Äthyläther und Alkoholen, von WALTHER HEMPEL und JOHANNES SEIDEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2997—3001.)

WROBLEWSKI hatte eine Verbindung von Kohlendioxyd und Wasser dargestellt, der er die Formel $CO_2 + 8H_2O$ zuschreibt, während VILLARD und JARRY eine Verbindung $CO_2 + 6H_2O$ erhalten haben wollen. Zur Darstellung der Kohlensäure-Wasserverbindung wurde in eine Glasröhre Wasser und feste Kohlensäure gebracht, dann zugeschmolzen. Bei 0° schied sich ein krystallinischer Körper aus, der unter dem Druck der Kohlensäure bei 8° schmolz. Die Analyse führte auf die Formel $CO_2 + 8H_2O$. Bei -2° beginnt die Zersetzung. — Beim Zusammenbringen von wasserhaltigem Äther mit fester CO_2 krystallisieren Körper aus, die aber je nach den Versuchsbedingungen ganz verschiedene Zusammensetzung zeigen. Bei -50° erhält man eine Verbindung von der annähernden Zusammensetzung $(C_2H_5)_2O + CO_2 + 4H_2O$. — Alkohole geben mit flüssiger Kohlensäure homogene Mischungen, deren Erstarrungspunkt weit höher als der des Alkohols liegt. In Gegenwart von Wasser zeigen die gewonnenen festen Körper einen Wassergehalt. Aus molekularen Mengen wurden erhalten:

Monomethylkohlendioxyd, $CH_3O + CO_2$, welcher bei -79° zu einer gallertartigen Masse erstarrt, die bei -57° bis -60° schmilzt.

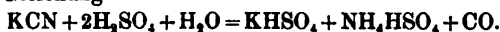
Monoäthylkohlendioxyd, $C_2H_5O + CO_2$, erstarrt bei -63° bis -67°, schmilzt zwischen -61° und -57°.

Ferner wurden dargestellt Monopropylkohlen säureester, tertiärer Mono butylkohlen säureester und Monoamylkohlen säureester. *Rosenheim.*

Darstellung von wasserfreier Blausäure und von Kohlenoxyd, von JOHN

WADE und LAURENCE C. PANTING. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 255—258.)

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumcyanid entsteht je nach den Konzentrationsverhältnissen der ersteren entweder Blausäure oder Kohlenoxyd oder ein Gemisch beider. Der zur Darstellung der beiden Körper verwendete Apparat besteht aus einem mit Tropftrichter versehenen Kolben, der mit zwei U-Röhren verbunden ist, welche Chlorcalcium enthalten. An diese schliessen sich zwei unten mit Stutzen versehene U-Röhren, die zur Kondensation der Säure dienen. Die Stutzen führen in zwei Flaschen, welche das Präparat aufnehmen. Letztere und die Kondensationsröhren werden stark abgekühlt. Zur Darstellung der wasserfreien Blausäure verwendet man ein Gemisch von 1 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. Wasser, welches man tropfenweise auf haselnußgroße Stücke von 98%igem KCN fließen läßt. Die abdestillierende fast wasserfreie Säure wird noch einmal über Phosphorpentoxyd rektifiziert. Ausbeute: 38.5 g aus 100 g KCN. Verwendet man gewöhnliche konz. Schwefelsäure, so entsteht reines Kohlenoxyd, das nur, wenn die Temperatur zu hoch gestiegen war, etwas SO_2 und CO_2 enthält. Die Bildung des Kohlenoxyds erfolgt nach der Gleichung



Es ist also zunächst eine Hydrolyse der Blausäure in NH_3 und $HCOOH$ und dann eine Dehydratisierung der gebildeten Ameisensäure anzunehmen. Auffällig ist, daß auch ein Gemisch von KCN und trockenem $KHSO_4$, Kohlenoxyd entwickelt, nach den Gleichungen



und $2KCN + 8KHSO_4 = 3K_2SO_4 + 2K_2S_2O_5 + 2CO + (NH_4)_2SO_4$.

Es wirkt also das saure Sulfat ebenso wie event. die Schwefelsäure zugleich hydrolytisch und als Dehydratisierungsmittel. Auch Ferrocyanidkalium entwickelt mit $KHSO_4$ neben Blausäure Kohlenoxyd. *Rosenheim.*

Verfahren zur Darstellung von Graphitsäure, von L. STAUDENMAIER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1481—1487.)

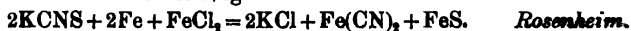
Die bisherigen Darstellungsmethoden der Graphitsäure waren sehr umständlich und zum Teil gefährlich. Der Verf. verfährt nun so, daß er fein verteilten Ceylongraphit zunächst durch eine passende Mischung von Schwefelsäure, Salpetersäure und chloressigsaurem Kali behandelt, wodurch bei gewöhnlicher Temperatur ein grünes Zwischenprodukt entsteht, das sich durch Übermangansäure sofort in Graphitsäure überführen läßt. Die Darstellungsweise ist ungefährlich. Die näheren Angaben müssen im Original nachgesehen werden.

Rosenheim.

Einige weitere Versuche über die Darstellung von Cyaniden, von JAMES

T. CONROY. (*Journ. Chem. Soc. Ind.* [1898] 17, 98—103.)

Zur fabrikmäßigen Darstellung von Cyaniden aus Rhodaniden auf nassem Wege verfährt der Verf. jetzt so, daß er die Calciumrhodanidlösung nach Zusatz von Ferrochlorid mit möglichst fein verteiltem Eisen im Autoklaven auf $140-150^\circ C$. erhitzt. Ohne den Zusatz des Eisensalzes erfolgt die Reaktion nicht. Sie verläuft nach der Gleichung



Die fabrikmäßige Darstellung und die Eigenschaften des Karborundums, von CHARLES A. KOHN. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 863—868.)

Zusammenfassende Beschreibung der Karborundumfabrikation in den am Niagarafall belegenen Werken, welche in den Details nichts Neues bietet. Die Produktion betrug 1898 15200 Pfd. und 1897 (Juni) 741297 Pfd. Der Preis des Produktes sank von März 1892 bis Oktober 1897 von 2 £ auf 7½ d.

Rosenheim.

Die Reindarstellung und das Atomgewicht des Cers, von WYROUBOFF und VERNEUIL. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [8] 17, 679—90.)

Drei Metalle verunreinigen hauptsächlich das Cer und setzen seiner Reindarstellung große Schwierigkeiten entgegen: es sind dieses das Eisen-, das Didym-, Lanthan- und Yttrium-Gemenge, und das Thor.

Zur Befreiung des Cers von Eisen wird sein Nitrat oder Chlorid in wässriger Lösung 2—3 mal durch Oxalsäure gefällt.

Bekanntlich bildet sich bei der Reindarstellung des Cers durch Darstellung des Oxyds ein sehr beständiges, intermediäres Oxyd von der Zusammensetzung $Ce_2O_4 \cdot 3CeO$, welches unlösliche, basische Salze bildet. Die Beständigkeit nimmt zu mit der Anwesenheit von Lanthan und Didym, indem ein zusammengesetztes Oxyd $Ce_2O_4 \cdot 8MeO$ entsteht, wo $Me = Ce + Di + La$ in veränderlichen Mengen ist. Um die Bildung dieses Oxyds zu vermeiden, lösen die Autoren die aus der Calcinierung der Oxalate erhaltenen Oxyde in wenig Salpetersäure auf, wobei teilweise Reduktion und Bildung des intermediären Oxyds entsteht. Die Lösung wird bis zur zähen Konsistenz eingedampft, in Wasser gelöst, so zwar, daß diese Lösung ca. 4% Oxyd enthält, und mit Ammoniumnitrat versetzt, so daß die Flüssigkeit ca. 5% davon enthält. Dann wird das gesamte intermediäre Oxyd als basisches Nitrat $(Ce_2O_4)_2N_2O_5$ gefällt, und die niederen Oxyde bleiben in Lösung, die die violette Färbung der Didymsalze annimmt. Der mit 5% Ammoniumnitratlösung nachgewaschene Niederschlag enthält reines, von Lanthan, Didym und Yttererden freies Cer. Man erhält zwar nur 75% des vorhandenen Cer, man kann aber die Lösungen mit Oxalsäure fällen und mit den Oxalaten die ganze Operation wiederholen.

In den Fällen, wo das Gemisch der Oxyde mehr als 50% Cer enthält, ist es nicht vollkommen in Salpetersäure löslich. Man löst dann die Oxalate in Salpetersäure, füge Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak hinzu, kocht, löst das gefällte Hydroxyd wieder in HNO_3 und nimmt mit dieser Lösung die obige Operation vor. Das so erhaltene Cer enthält noch die gesamte, in den Oxyden vorhandene Thorerde. Man kann diese durch Behandlung der neutralen Oxalate oder besser der Nitrats durch eine mit Ammoniak versetzte Lösung von $(NH_4)_2CO_3$ entfernen. Nach zweimaliger Behandlung bleibt nur noch 1% Thorerde zurück, welche als Doppelsulfat in Lösung bleibt, wenn man durch Umkrystallisieren des Sulfats in einer schwefelsäurefreien Lösung bei 60° das Cer weiter reinigt.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes des Cer ist von allen Salzen nur das Sulfat verwendbar. Doch ist die Abscheidung der Schwefelsäure schwierig, welche gelingt, wenn man zur Lösung überschüssiges H_2O_2 und Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzusetzt. Beim Kochen wird das braune Peroxyd schnell in Cerocerihydroxyd verwandelt, welches keine Spur von H_2SO_4 niederschlägt. Aber auch hierdurch sind nicht alle Schwierigkeiten beseitigt, da die Bestimmung der Schwefelsäure ungenau ist. Es kann nur die Calci-

nierung des Sulfats benutzt werden. Zahlreiche Versuche haben nun ergeben, daß das Sulfathydrat, bezw. die Bestimmung seines Wassergehaltes zur Ermittlung des Atomgewichtes benutzt werden kann. Man fällt das Hydrat mehrere Male mit Alkohol und entwässert öfter bei 450°. Man erhält, wenn die Lösungen keine freie Schwefelsäure mehr enthalten, das Hydrat $3(\text{CeSO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe ist sehr beständig und kann daher zu den genauen Analysen Verwendung finden.

Ist das Salz entwässert, so kann es bis gegen 500° erhitzt werden, ohne eine Spur H_2SO_4 zu verlieren, während es dann sicher wasserfrei ist. Nach dem Entwässern wird der Tiegel bis auf 1500° erhitzt, da erst diese Temperatur ein völlig schwefelsäurefreies Oxyd liefert. Unter diesen Bedingungen ergibt die Berechnung des Atomgewichtes aus der Menge des verjagten Wassers und aus der Menge des erhaltenen Oxyds Ce_2O_3 genaue und identische Resultate. Das aus der Menge des Oxyds berechnete Atomgewicht ist indessen stets ein wenig höher als das aus dem Wasserverlust berechnete. Die letzten Spuren, der Säure lassen sich doch nur sehr schwer entfernen.

Die Verf. geben die Mittelwerte der Resultate von 3 Reihen von 10 Analysen an, mit drei verschiedenen Produkten unternommen:

1. mit Ce aus Monazit, gereinigt nach der geschilderten Methode;
2. mit Ce aus Monazit, bei einem industriellen Verfahren gewonnen und gleichzeitig mit Thorerde in Ammoniumkarbonat gelöst;
3. mit Ce aus Cerit.

Das Mittel der 3 Reihen war 92.7 (berechnet aus dem Wasserverlust), 92.83 (berechnet aus dem Oxyd des Hydrats) und 92.87 (berechnet aus Ce_2O_3 des wasserfreien Salzes). Es ergibt sich also, daß dem Ce ein Atomgewicht von nahezu 92.7 zukommt. In Anbetracht des indirekten Charakters der Methode kann diese Zahl nur mit einer Annäherung von 0.2—0.3%, genau sein; sie ist der wahren Zahl aber viel näher, als irgend einer der bis jetzt angegebenen Werte.

E. Davidis.

Zur Darstellung des Mussivgoldes, von J. LUGURT. (*Z. angew. Chem.* [1897], 557—560).

Die bisher angegebenen Rezepte für die Darstellung des Mussivgoldes (SnS_2) schreiben meistens einen Zusatz von NH_4Cl vor, ohne daß die Rolle, die dieser Körper bei der Bildung des krystallisierten Zinnsulfids spielt, aufgeklärt wäre. Es wird nun nachgewiesen, daß das Mussivgold nur dann entsteht, wenn das Zinn in flüchtiger Form in das Reaktionsgemisch hineinkommt; in diesem Sinne eben wirkt der Salmiak, welcher auch durch HgCl_2 , Br, HCl etc. ersetzt werden kann. Eine Hauptbedingung für die gute Darstellung des Mussivgoldes ist vorsichtiges Erhitzen. Über die praktischen Vorschriften zur Darstellung dieses Körpers vergl. das Original.

Rosenheim.

Über die Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Bleisalze, von L. VANINO und F. TREUBERT. (*Ber. deutsch. Chem. Ges.* [1898] 31, 1118—1119.)

Aus Bleisalzlösungen wird durch einen genügenden Überschuss von alkalischer Zinnchlorürlösung alles Blei als Metall abgeschieden, wie quantitative Versuche beweisen.

Rosenheim.

Über die Wertigkeit der Ceritmetalle, von W. MUTHMANN. (Ber. deutsch. chem. Ges. [1898] 1829—1886.)

Aus seinen krystallographischen Untersuchungen über die Salze der Silicowolframsäure hatte WYRONBOFF den Schluss gezogen, daß die Ceritmetalle, Cer, Didym und Lanthan, nicht dreiwertig, sondern zweiwertig, wie Calcium, seien. Seine Schlüsse schienen durch das allgemeine chemische Verhalten der Körper bestätigt zu werden und die Annahme der Dreiwertigkeit basierte bis dahin nur auf der Bestimmung der spez. Wärme in Verbindung mit dem DULONG-PETIT'schen Gesetz. — Der Verf. weist nun an verschiedenen Beispielen nach, daß es nicht möglich ist, aus Isomorphieerscheinungen — besonders bei großem Säuremolekül — bindende Schlüsse über die analoge Zusammensetzung zweier Körper zu ziehen, weil man sonst zu den gewagtesten, mit allen anderen Erfahrungen in Widerspruch stehenden Resultaten kommen kann. Er hält also WYRONBOFF's Folgerungen für unzutreffend und versucht die Dreiwertigkeit der Ceritmetalle zunächst durch Leitfähigkeitsbestimmungen an dem typischen Lanthan-Nitrat, -Chlorid und -Sulfat festzulegen. Der Wert $\mu_{1024} - \mu_{32}$, der nach OSTWALD's Regel $= C.n_1.n_2$ ist ($C=9-11$) findet sich bei LaCl_3 und $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ zu resp. 26 und 28 in Übereinstimmung mit der Annahme der Dreiwertigkeit. Auch die Untersuchung des Sulfats führte zu dem gleichen Resultat. — Die Bestimmung des Molekulargewichtes von Cerochlorid in abs. Alkohol durch Siedepunkterhöhung ergab die Zahl 233, während sich für CeCl_3 berechnet 246.5. Die Dreiwertigkeit der Ceritmetalle erscheint demnach bewiesen. *Rosenheim.*

Über Trennung der Ceritmetalle und die Löslichkeit ihrer Sulfate in Wasser, von W. MUTHMANN und H. RÖLIG. Ber. deutsch. chem. Ges. [1898] 31, 1718—1731)

Das Ausgangsmaterial zu dieser Untersuchung enthielt neben Cer, Didym und Lanthan noch Yttererden und andere durch Oxalsäure nicht fällbare Metalloxyde. Durch Glühen wurden zunächst die Oxyde hergestellt, aus denen durch Salpetersäure alles bis auf die Hauptmenge des Cers gelöst wurde. Das in Lösung gegangene Cer wurde dann zum größten Teil als Cerammoniumnitrat entfernt, während die letzten Reste dieses Metalles nach einer von WINKLER vorgeschlagenen, etwas modifizierten Methode entfernt wurden, indem die Nitratlösung in Gegenwart von Permanganat mit ZnO behandelt wird, wodurch Cerdioxydhydrat vollständig gefällt wird. Nach Entfernung des Zinks mit Schwefelwasserstoff wurden die seltenen Erden nach der üblichen Methode wieder in Nitrate übergeführt und nunmehr alles Didym und Lanthan als Kaliumdoppelsulfat gefällt, worauf nach Überführung der letzteren in Nitrate die Trennung des Lanthans von den Didymerden durch Behandlung der konz. Nitratlösung mit Magnesia erfolgte, wobei in einer Operation alles Didym entfernt werden kann, während reines Lanthan in Lösung bleibt. Die Untersuchung über die Löslichkeit von Lanthan-, Didym-, Neodym- und Praseodymsulfat, auf die hier nur ganz kurz eingegangen werden kann, führte zu folgenden Resultaten. Vom Lanthan existiert außer dem wasserfreien Salz nur das Enneahydrat: $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$; ebenso beim Neodym nur das Oktohydrat, $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, während beim Praseodym das Okto- und das Pentahydrat, $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, bei verschiedenen Temperaturen gefaßt werden konnten. Die Umwandlungstemperatur der beiden letzteren liegt bei etwa 75°C . Die wasserfreien Sulfate sämtlicher Metalle zeigen, wie das bereits früher untersuchte

Cersulfat (vgl. *Z. anorg. Chem.* 16, 450) in Eiswasser eine außerordentlich starke, experimentell jedoch nicht mit Sicherheit bestimmbare Löslichkeit. Mit zunehmender Temperatur nimmt bei sämtlichen Sulfaten die Löslichkeit stark ab. Die Differenzen in der Löslichkeit der verschiedenen Elemente sind zum Teil sehr beträchtlich (weit größer als etwa bei Nickel und Kobalt), so daß z. B. durch 60 maliges Umkrystallisieren bei bestimmter Temperatur aus Didym ein fast reines Neodymsulfat (welches schwerer löslich ist, als das Praseodymsulfat) erhalten wurde.

Rosenheim.

Gruppe V.

Die Geschwindigkeit des Entweichens von Ammoniak aus wässriger Lösung, von E. P. PERMAN. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 511—527.)

Vom Verf. wurde früher gezeigt, daß beim Durchleiten eines Luftstromes durch wässriges Ammoniak folgende Beziehung zwischen dem in Lösung bleibenden Ammoniak q und der Zeit des Durchleitens t besteht: $\log q = a + bt$, wo a und b Konstanten sind. Die Gleichung wird jetzt in der Weise verbessert, daß an Stelle von t das Volumen V der durchgeleiteten Luft eingeführt wird, wodurch sie die Form $\log p = a - bV$ annimmt. Die Zahl b giebt ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der das Ammoniak entweicht. Der Geltungsbereich der Formel ist nur ein beschränkter. Für konz. Lösungen ist sie nicht verwendbar, auch gilt sie nur zwischen 0° und 46° . Für die Änderung von b mit der Temperatur ließ sich folgende Gleichung ermitteln: $\log b = \alpha + \beta t$. Durch Kombination der beiden Gleichungen erhält man $\log q = a - V \cdot 10^{\alpha + \beta t}$, woraus sich nach Bestimmung von α und β die Ammoniakmenge, die zurückbleibt, nach dem Durchsaugen eines bestimmten Luftvolumens durch eine Ammoniaklösung von bekanntem Anfangsgehalt bei bestimmter Temperatur berechnen läßt.

Rosenheim.

Das Trocknen von Ammoniak und Chlorwasserstoffgas, von BRERETON BAKER. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 422—426.)

Vor längerer Zeit hatte der Verf. nachgewiesen, daß Ammoniak und Chlorwasserstoffgas, die durch Phosphorpentoxyd völlig getrocknet sind, sich nicht zu Ammonchlorid vereinigen und daß ganz trockenes Ammonchlorid beim Siedepunkt des Quecksilbers nicht dissoziiert. (Die Dampfdichte wurde nach dem VIKTOR MEYER'schen Verfahren bestimmt.) Diesen Angaben widersprach GUTMANN (*Annalen* 1898, 3, 299), welcher angab, daß die genannten Gase sich nicht über Phosphorpentoxyd trocknen lassen, weil sie sehr schnell absorbiert werden; ferner ist nach GUTMANN das Ammonchlorid in Dampfform stets dissoziiert, wie die Dampfdichtebestimmungen ergeben. In der vorliegenden Arbeit wiederholt nun der Verf. seine früheren Versuche und kommt wieder zu den bereits oben angegebenen Resultaten. Die abweichenden Versuchsergebnisse GUTMANN's erklärt er dadurch, daß das von diesem angewendete Phosphorpentoxyd Metaphosphorsäure enthielt, wodurch die von GUTMANN geschilderten Erscheinungen eintreten. Der Grund dafür, daß GUTMANN beim Ammonchlorid nur die halbe Dampfdichte fand, liegt nach dem Verf. darin, daß zum Auffangen der aus dem Dampfdichteapparat entweichenden Luft Wasser oder H_2SO_4 verwendet wurde, wodurch Feuchtigkeit in den Apparat eintrat. Neuerdings ist es dem Verf. auch gelungen, die Dampfdichte des trockenen Salmiaks nach dem DUMAS'schen Verfahren zu bestimmen. Die Er-

gebnisse sind in Übereinstimmung mit den früheren, wonach bei 800° keine Dissoziation stattfindet.

Rosenheim.

Über die Explosionsicherheit der Transportgefäße für verflüssigtes Ammoniak, von A. LANGE. (*Chem. Ind.* [1898] 21, 191—198.)

Die Arbeit enthält wichtige Angaben über die Dichtigkeit des flüssigen Ammoniaks. Für das Volumen dieses Körpers bei der Temperatur t gilt die Formel $V_t = 1 + 0.00205 t + 0.00001 t^2$, wenn $V_0 = 1$ gesetzt wird. Der Luftgehalt im technischen flüssigen Ammoniak übt keinen großen Einfluss auf die Explosionsicherheit der Bomben aus. Beim Erhitzen der Bomben steigt der Druck allmählich, bis die Bombe ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist; dann tritt raschere Drucksteigerung ein. Die nach den Transportbedingungen der deutschen Eisenbahnen gefüllten Bomben können bei geschlossenem Ventil unbedenklich bis 65° C. erhitzt werden. Zerspringen kann erst bei Temperaturen über 68° eintreten, wenn die Bomben selbst ganz einwandfrei sind.

Rosenheim.

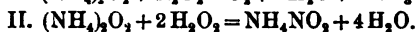
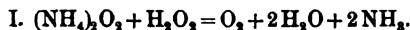
Die technische Darstellung des Ammonnitrats durch doppelte Umsetzung, von T. FAIRLEY. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 211—213.)

Das Ammonnitrat, wie es für gewisse Explosivstoffe gebraucht wird, kann wegen seiner großen Löslichkeit nicht einfach durch doppelte Umsetzung von Natriumnitrat mit Ammonsalzen gewonnen werden. Dagegen schien es möglich, durch Anwendung des Ammoniaksodaprozesses auf Natriumnitrat, wobei sich der der Gleichung $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 + \text{NaNO}_3 = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ entsprechende Prozeß abspielt, eine reine Lösung von Ammonnitrat zu gewinnen. Die Versuche des Verf. zeigen nun, daß stets mindestens 30% Natriumnitrat unverändert zurückbleiben, daß man also auf diesem Wege nicht zum Ziele gelangt. — Auf Grund der Löslichkeit des Ammonnitrats im Alkohol sind nun sehr verschiedenartige Vorschläge zur Reindarstellung dieses Salzes gemacht worden. Eine experimentelle Nachprüfung verschiedener Verfahren zeigte nun, daß auch das Natriumnitrat sich in Alkohol — sogar in absolutem — löst, besonders, wenn Ammonnitrat in Lösung ist, und daß also auch auf diesem Wege ein Produkt von der notwendigen Reinheit nicht zu erhalten ist.

Rosenheim.

Ammoniumhyperoxyd, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 152—154.)

Zur Darstellung des bereits früher erhaltenen Ammoniumhyperoxyds (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 3144) versetzen die Verf. jetzt ätherische H_2O_2 -Lösung auf einmal mit ätherischem Ammoniak. Das entstandene Produkt zeigt konstant die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt Zersetzung ein. In wässriger Lösung tritt nach folgenden Gleichungen Zersetzung ein:



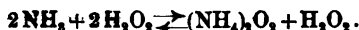
In Alkohol ist der Körper löslich, nicht in Ligroin. Gegen Superoxyde verhält er sich wie H_2O_2 . Mit Überuransäure bildet er $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2$.

Rosenheim.

Ammoniumhyperoxyd, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 446—449.)

Durch Anwendung einer gesättigten ätherischen Wasserstoffsuperoxydlösung ist es den Verf. jetzt gelungen, das wasserfreie Ammoniumhyperoxyd darzustellen. Der Körper krystallisiert regulär in Würfeln. Er zerfällt bei -40° in ammoniakfreier Atmosphäre in NH_3 und H_2O_2 , bei gewöhnlicher Temperatur

in $(\text{NH}_4)\text{OH}$ und O nach der Gleichung $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2(\text{NH}_4)\text{OH} + \text{O}_2$. In wässriger Lösung soll folgendes Gleichgewicht bestehen:



In wässriger Lösung bildet sich Ammonnitrit, dessen Menge dem vorhandenen H_2O_2 proportional ist.

Rosenheim.

Die elektrische Leitfähigkeit der Salpetersäure, von V. H. VELEY und

J. J. MANLEY (Auszug). (*Proc. Roy. Soc.* [1898] 62, 223—225.)

Die Leitfähigkeit von Salpetersäurelösungen mit einem Gehalt von 1.3—99.97% HNO_3 wurde nach der etwas modifizierten KOHLRAUSCH'schen, zum Teil auch nach der CAREY FOSTER'schen Methode bestimmt. Der spez. Widerstand nimmt bei einem Prozentgehalt von 1.3—30 HNO_3 ab, steigt dann langsam bis 76%, schneller bis 96.12%, wo das Maximum liegt, und fällt bei höheren Konzentrationen. Diese Thatsachen sind nicht ganz im Einklang mit der Dissoziationstheorie; ebenso die Beobachtung, daß von 96.12—99.97% der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit negativ ist (bei niederen Konzentrationen ist er, wie bei allen Leitern zweiter Ordnung, positiv). Aus gewissen Knickpunkten in den Kurven der Diagramme, deren Abscissen der Prozentgehalt an HNO_3 , deren Ordinaten Leitfähigkeit oder Widerstand sind, wird auf die Existenz der Hydrate $\text{HNO}_3, 2\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O} - 2\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ geschlossen. — Die Säure mit 99.97% HNO_3 , die also praktisch wasserfrei ist, greift reines Kupfer, Silber, Kadmium, Quecksilber und Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; Eisen und Zinn nicht einmal bei Siedehitze; auf Calciumkarbonat wirkt sie nicht ein; Schwefelblumen und Pyrit löst sie schnell und vollständig. Ihre Dichte ist bezogen auf Wasser von 4° C. bei 4° = 1.54212, bei 14.2° = 1.52284, bei 24.2° = 1.50394.

Rosenheim.

Einige Eigenschaften gewisser Metallphosphate, von R. M. CAVEN. (*Journ.*

Soc. Chem. Ind. [1897] 16, 29—30.)

Die Phosphate von Aluminium, Chrom, Kupfer, Wismut und Blei wurden auf ihr Verhalten gegen verschiedene Reagentien untersucht. Die ersteren vier sind löslich in gelösten Salzen ihrer eigenen Basis. $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ist in Bleinitratlösung nicht löslich. Letzteres widersteht auch allein der Einwirkung von siedendem Wasser, während die anderen Phosphate durch dieses mehr oder weniger schnell hydrolysiert werden. Das gefällte Kupferphosphat geht bei der Hydrolyse in ein basisches Salz, $4\text{CuO}, \text{P}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ über. Die Einwirkung von NH_4OH und KOH auf die genannten Körper wurde zum Teil quantitativ untersucht. Die sämtlichen Phosphate werden glatt durch KOH zersetzt.

Rosenheim.

Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid, von A. PARTHEIL

und E. AMORT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 594—595.)

Beim Einleiten von Arsenwasserstoff in wässrige oder alkoholische Quecksilberchloridlösung entsteht zunächst ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$, der beim weiteren Einleiten braun wird und dann nach ROSE die Formel AsHg_2Cl_3 hat. Der Verf. betrachtet diese beiden Körper als Derivate von AsH_3 , nämlich $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$ und $\text{As}(\text{HgCl})_2$. Das erste Zwischenprodukt AsH_2HgCl wurde nicht erhalten. Dagegen geht der braune Körper bei weiterer Einwirkung von AsH_3 in die schwarze, unlösliche Verbindung As_2Hg_3 über nach der Totalgleichung $2\text{AsH}_3 + 3\text{HgCl}_2 = \text{As}_2\text{Hg}_3 + 6\text{HCl}$.

Rosenheim.

Hexaalkyldiarsoniumverbindungen, von A. PARTHEIL und E. AMORT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 81, 596—598.)

Erhitzt man das nach dem vorstehenden Referat erhaltene Quecksilberarsenid mit Jodalkyl im Rohre auf 180°, so entsteht als Hauptprodukt Hexaalkyldiarsoniumjodid-Quecksilberjodid: $R'_3As_2J_2 + 2HgJ_2$ (R' = einwertiger Alkylrest), welches durch Silberchlorid in das Alkylarsoniumjodid-Quecksilberchloriddoppelsalz übergeht. Silberoxyd scheidet aus dem Doppeljodid die freie Base ab, die noch nicht rein erhalten wurde. Es wurden dargestellt die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Butyljodidverbindungen. *Rosenheim.*

Über Wismutoxydul, von L. VANINO und F. TREUBERT (1. Mitteilung). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 81, 1113—1118.)

Beim trockenen Erhitzen von metallischem Wismut auf bestimmte Temperaturen sollte nach einer älteren Litteraturangabe Wismutoxydul entstehen. Die Prüfung ergab nun, daß unter allen Umständen zunächst nur ein Gemisch von Oxyd und Metall entsteht, welches durch Salzsäure zu trennen ist. Beim weiteren Erhitzen bildet sich dann reines Oxyd; das Auftreten von Oxydul konnte nicht beobachtet werden. — Auf nassem Wege sollte das Wismutoxydul durch Einwirkung einer alkalischen Zinnchlorürlösung auf eine Wismutlösung entstehen. Eine quantitative Prüfung ergab nun, daß unter gewissen Versuchsbedingungen der entstehende schwarze Niederschlag, nachdem er von Zinn befreit ist, genau dem Gewichte des angewandten Metalls entspricht, es entsteht also nicht Oxydul, sondern metallisches Wismut, und die Reduktion mit Zinnchlorür verläuft demnach wie die Reduktion mit unterphosphoriger Säure, hydroschwefliger Säure u. s. w. Es ist daher anzunehmen, daß die früher untersehten Niederschläge ein Gemisch von Metall und Metahydrat sind.

Die in der Litteratur für die Existenz des Oxyduls vorgebrachten Argumente halten die Verf. nicht für stichhaltig; sie weisen nach, daß die verschiedenen Reaktionen auch alle aus der Annahme eines Gemisches von Metall und Oxyd erklärlich sind. *Rosenheim.*

VI. Gruppe.

Über Aktivierung des Sauerstoffs, von C. ENGLER und J. WEISSBERG.

II. Mitteilung. Der aktive Sauerstoff des Terpentinöls. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 81, 3046—3055.)

Bekanntlich nimmt Terpentinöl an der Luft Sauerstoff auf und erhält dadurch die Eigenschaft, stark oxydierend zu wirken. Man spricht dabei von einer Aktivierung des Sauerstoffs. Über die Form, in der der Sauerstoff im Terpentinöl enthalten ist, existieren sehr verschiedene Ansichten. Die Verf. sind nun der Meinung — in Übereinstimmung mit ihren früher entwickelten Anschauungen über die Aktivierung des Sauerstoffs — daß vom Terpentinöl, wie auch sonst, ein Molekül O_2 aufgenommen wird, daß sich also ein Superoxyd bildet, dem stark oxydierende Eigenschaften zukommen. Daß der aktive Sauerstoff weder als Ozon noch als atomistischer Sauerstoff im Terpentinöl enthalten ist, geht daraus hervor, daß das aktivierte Öl seine Eigenschaft im Dunkeln jahrelang behält, was sich bei Ozongegenwart nicht annehmen ließe, daß ferner beim Durchleiten indifferenten Gase kein Sauerstoff entweicht, daß Titan- resp. Vanadinsäurelösung gelb, resp. braun gefärbt werden (die Reaktion tritt durch Ozon nicht ein), und daß verschiedene Substanzen, die denselben

atomistischen Sauerstoff enthalten, verschiedenartige Oxydationsfähigkeit zeigen. Auch H_2O_2 enthält der aktivierte Sauerstoff nicht, da die bekannte Reaktion mit Chromsäure und Äther ausbleibt. Durch Versuche wurde nun festgestellt, daß zur Aktivierung Feuchtigkeit nicht erforderlich ist. Weiterhin wurden nun Versuche über die Sauerstoffaufnahme des Terpentinöls gemacht, und zwar wurde für Temperaturen von $0-100^\circ$ bestimmt:

1. die Menge des aufgenommenen aktiven Sauerstoffs (ausgedrückt durch die zur Titration verbrauchte Anzahl von cem Jodlösung;
2. die zur Entfärbung einer bestimmten Menge von Indigolösung erforderliche Zeit;
3. die Menge des aufgenommenen Gesamtsauerstoffs.
4. die Menge des von reinem Pinen absorbierten Gesamtsauerstoffs.

Es ergab sich, daß bei 100° die Aktivierung am raschesten erfolgt, dann bei steigender Temperatur aber wieder abnimmt, ferner, daß die Gesamtmenge des aufgenommenen Sauerstoffs bis 160° zunimmt, zuletzt sehr stark; und es ergibt sich hieraus, daß bis 100° die Neuproduktion an aktivem Sauerstoff die zur Autoxydation notwendige Menge übersteigt, daß dagegen bei höherer Temperatur die letztere größer ist. Der aufgenommene Sauerstoff wird vollständig zur Antoxydation verwendet und nicht wieder abgeben. Die Gesamtreaktion verläuft nach folgendem Schema (wenn Terpentinöl mit A bezeichnet wird): $A + O_2 = AO_2$, $AO_2 + A = 2AO$. Ist der oxydable Körper B vorhanden, so tritt folgender Reaktionsverlauf ein: $A + O_2 = AO_2$; $AO_2 + B = AO + BO$. Mit Wasser dagegen, welches direkt nicht oxydiert werden kann, bildet sich Wasserstoffsuperoxyd, wie dies auch für zahlreiche andere organische Superoxyde nachgewiesen ist, indem wahrscheinlich ein Superoxydhydrat gebildet wird, welches dann später H_2O_2 abgibt. Über die Konstitution des aus dem Terpentinöl durch Sauerstoff gebildeten Körpers lassen sich bestimmte Angaben nicht machen.

Rosenheim.

Über Aktivierung des Sauerstoffs, von C. ENGLER und J. WEISSBERG.

III. Mitteilung: Die Vorgänge bei der Oxydation und der aktivierenden Wirkung des Triäthylphosphins. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 3055—3059.)

Bereits früher war die Aktivierung des Sauerstoffs durch Triäthylphosphin studiert worden, doch gelang es nicht, das vermutlich zuerst gebildete Superoxyd zu isolieren. Diese letztere Thatsache erklären die Verf. nun dadurch, daß das Triäthylphosphin ebenso schnell oxydiert wird, wie die Sauerstoffaufnahme erfolgt, selbst wenn man unter starker Kühlung arbeitet. Superoxydreaktion tritt erst ein, wenn die Oxydation fast vollendet ist. Die Untersuchung des Endproduktes der Oxydation zeigte, daß jedenfalls mehr als 1 Atom O aufgenommen ist. Es bildet sich ein Gemisch eines flüssigen Produktes mit Krystallen; letztere sind $OP(C_2H_5)_3$, ersteres ist ein Gemisch von Diäthylphosphinsäuremonoäthylester und Äthylphosphinsäurediäthylester, vielleicht mit Triäthylphosphat. Die Gegenwart der Ester ließe sich aus der Analyse und durch Verseifung feststellen. Der Vorgang der Autoxydation spielt sich wahr-

scheinlich also so ab, daß sich zunächst ein Superoxyd bildet, $\overset{O}{\underset{O}{\text{>}}}P(C_2H_5)_3$, welches sich entweder zu Äthylester umlagert oder mit weiteren Triäthyl-

phosphin unter Bildung von Estern reagiert. Wenn sich stets eine Aufnahme von O unter einem Molekulargewicht zeigte, so rührt das daher, daß vor Beginn des Versuches bereits eine gewisse Menge des Triäthylphosphins oxydiert ist.
Rosenheim.

Über die Occlusion von Sauerstoff und Wasserstoff in Platinschwarz,
von LUDWIG MOND, WILLIAM RAMSAY und JOHN SHIELDS. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 62, 50—52.)

Zur Bestimmung der bei der Occlusion von Wasserstoff in Platinschwarz entwickelten Wärmemenge wurde das Platin zunächst mit Wasserstoff beladen, sodann der letztere bei 184° C. mit einer Luftpumpe nach Möglichkeit entfernt und schließlich im Eiskalorimeter die bei der Wiederaufnahme des Wasserstoffs stattfindende Wärmetönung gemessen. Für die Absorption von 1 g. H. entwickeln sich 68.8 Cal.

Die Bestimmung der Wärmetönung für die Occlusion von Sauerstoff in Platinschwarz macht experimentell große Schwierigkeiten, weil es nicht gelingt, ein reines, absorptionsfähiges Produkt herzustellen.

Die auf einigen Umwegen für die Absorption von 16 g O gefundene Zahl ist + 176 Cal., fast übereinstimmend mit der von THOMSEN für die Bildung von $\text{Pt}(\text{OH})_2$ (= 179 Cal.) gefundenen. Die Verf. schließen aus dieser Übereinstimmung auf die Möglichkeit einer Identität der beiden Prozesse, indem das in vacuo getrocknete Platinschwarz stets noch die nötige Wassermenge enthält.

Rosenheim.

Die Occlusion von Wasserstoff aus Sauerstoff in Palladium, von LUDWIG MOND, WILLIAM RAMSAY und JOHN SHIELDS. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] 62, 290—293.)

Das Verhalten von Palladiumschwarz, -schwamm und -folie gegen Wasserstoff und Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen war zunächst Gegenstand einer eingehenden Untersuchung. — Die Wärmeentwicklung bei der Absorption von 1 g H ist + 43.7 Cal. bei der Absorption von 1 g O = + 11.2 Cal. — Palladium nimmt in Form von Mohr, Schwamm, Folie, Draht oder in kompakter Form auf elektrolytischem Wege ebenso wie aus einer Wasserstoffatmosphäre stets dieselbe Menge H auf, und zwar auf 1 Pd ca. 1.37—1.47 Atome.

Rosenheim.

Über die Refraktion von Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Wasserstoff und Helium, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* [1898] 62, 225—232.)

Die zur Messung der Refraktion verwendete Methode war die von RAYLEIGH (*Proc. Roy. Soc.* 59, 203) beschriebene, welche keine absoluten, sondern nur relative Werte für die verschiedenen Substanzen giebt. Als Einheit wurde Luft gewählt, doch sind die Verhältnisse der Refraktionsäquivalente fast sämtlicher Gase direkt experimentell ermittelt. Ist das Brechungsvermögen der Luft = 1, so ist dieselbe Größe für Wasserstoff = 0.4733, für Sauerstoff = 0.9243, für Stickstoff = 1.0163, für Argon = 0.9596. — Das interessante Ergebnis der vorliegenden Untersuchung besteht in dem Nachweis: daß es nicht möglich ist, die Refraktion eines Gasgemisches aus den Refraktionen seiner Bestandteile additiv genau zu berechnen.

Rosenheim.

Beobachtungen über den Einfluß der stillen Entladung auf atmosphärische Luft, von WILLIAM ASHWELL SHENSTONE und WILLIAM T. EVANS. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 246—254.)

Der Zweck der Untersuchung war, festzustellen, bis zu welchem Grade sich die atmosphärische Luft im trockenen und im feuchten Zustande durch die stille Entladung ozonisieren läßt und in welcher Weise die schon früher beobachtete Bildung von Oxyden des Stickstoffs stattfindet. Die Ergebnisse der verschiedenen Versuche, die alle bei 0° ausgeführt wurden, sind:

Der Sauerstoff atmosphärischer Luft läßt sich unter besonders günstigen Umständen bis zu einem Betrage von 98% in Ozon überführen; Feuchtigkeit wirkt günstig ein. Wenn die Ozonisation nicht zu weit fortgesetzt wird, findet keine Bildung von N_2O_4 statt. Das letztere tritt beim fortgesetzten Durchgang der Entladung plötzlich auf, wobei dann das Ozon schnell verschwindet und hierdurch dann auch umgekehrt wieder das Stickstoffdioxid zerstört wird. Wasserdampf verzögert das Auftreten von Stickstoffdioxid. In Gegenwart einer Spur des letzteren ist es unmöglich, Sauerstoff durch die stille Entladung in Ozon überzuführen. Dagegen zerstören sich Ozon und N_2O_4 bei 0° im feuchten Zustande nicht, wenn keine elektrische Entladung stattfindet. *Rosenheim.*

Vorlesungsversuche mit flüssiger Luft, von A. LADENBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1968—1969.)

Die üblichen Versuche mit Kohlendioxid und Quecksilber bei niederen Temperaturen gelingen unter Anwendung von flüssiger Luft sehr leicht. Alkohol erstarrt krystallinisch. Beim Kondensieren von ozonisierter Luft erhält man nebeneinander die farblose, flüssige Luft, den hellblauen Sauerstoff und das dunkelblaue, ölige Ozon. Acetylen erstarrt krystallinisch. Das Ausbleiben der Reaktion zwischen Kalium und rauchender Salzsäure bei tiefen Temperaturen läßt sich sehr leicht demonstrieren. *Rosenheim.*

Die Kondensation von Wasserstoff in Gegenwart von staubfreier Luft und anderer Gase, von C. T. R. WILSON. (*Proc. Roy. Soc.* [1897] 61, 240—242.)

Vergrößert man plötzlich das Volumen wasserdampfgesättigter, aber völlig staubfreier Gase, wie Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Kohlensäure, so tritt infolge der durch die plötzliche Abkühlung hervorgerufenen Übersättigung eine Kondensation ein, und zwar ist dieselbe „regenförmig“, wenn das Verhältnis Endvolumen: Anfangsvolumen größer als 1.252 ist; ist es größer als 1.37—1.38, so erfolgt eine „wolkenähnliche“ Kondensation. Wasserstoff zeigt nur diese letztere. — Es wurde auch der Einfluß der Röntgenstrahlen auf diese Kondensation studiert. *Rosenheim.*

Spezifische Leitfähigkeit und Gefrierpunkte der Lösungen von Wasser in Ameisensäure, von VLADIMIR NOVÁK. (*Phil. Mag.* [1897] S. V 44, 9—20.)

Die von WHETHAM begonnene Untersuchung über die Leitfähigkeit und die Gefrierpunkte von Mischungen reiner Ameisensäure mit wenig Wasser wird eingehend fortgesetzt. Das außerordentlich reichhaltige, in Tabellen und Diagrammen zusammengestellte Zahlenmaterial führt zu folgenden Resultaten: Die Leitfähigkeit der Ameisensäure nimmt bei Zusatz von Wasser zu, und zwar proportional der Wassermenge (jedoch nur von 1—6% H_2O). Ebenso herrscht Proportionalität zwischen Gefrierpunkt und Leitfähigkeit und Gefrier-

punkt und prozentischer Konzentration. Zwischen Gefrierpunkt, Wassergehalt und spez. Leitfähigkeit lassen sich also einfache Gleichungen aufstellen, welche gestatten, eine dieser Größen aus den zwei anderen in einfacher Weise zu berechnen.

Rosenheim.

Notiz über Ozon-Generatoren, von EDWARD BEANES. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 395.)

Bei der Erzeugung von Ozon dürfen keine Elektroden mit Spitzen verwendet werden, da sonst leicht Funkenbildung und somit Zerstörung des bereits gebildeten Ozons eintritt. Selbst Staub oder Schmutz kann leicht Funkenbildung veranlassen. Die verwendete Luft muß daher durch Baumwolle filtriert werden.

Rosenheim.

Über das Ozon, von A. LADENBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2508—2513.)

Um eine exakte Dichtigkeitsbestimmung des Ozons durchführen zu können, sollte ein an Ozon möglichst reiches Sauerstoffgas angewendet werden. Zur Darstellung dieses Gemisches wurde ozonisierter Sauerstoff durch flüssige Luft kondensiert, sodann der Sauerstoff durch Temperaturerhöhung abdestilliert und dieser Prozeß mehrfach wiederholt, bis eine genügende Menge einer tiefblauschwarzen, sehr ozonreichen Flüssigkeit vorhanden war. Die Dichtigkeitsbestimmung geschah im SCHILLING'schen Apparat nach der BUNSEN'schen Methode der Auströmungsgeschwindigkeit. Als Sperrflüssigkeit diente Wasser, in dem Ozon sich fast gar nicht löst. Der Prozentgehalt des Gasgemisches wurde durch Titration des durch dasselbe ausgeschiedene Jod gefunden. Als Dichte des Ozons ergab sich $D = 1.456$, während die Theorie 1.5 verlangt. Bei einem Versuche, die Siedetemperatur des Ozons zu bestimmen (mittels eines Thermo-elementes Eisenkonstantan) stieg die Temperatur, ohne daß Sieden eintrat, bis 125° , dann erfolgte heftige Explosion.

Rosenheim.

Über Dichte und Molekulargewicht des Ozons, von A. LADENBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2880—2881.)

Bei der Berechnung der Versuche über Dichtigkeit des Ozons (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 1550) hatte der Verf. den prinzipiellen Fehler begangen, das Molekulargewicht ohne weiteres = 48 zu setzen. Das erhaltene Resultat ist infolgedessen aus einem Zirkelschluß entstanden und daher nicht einwandfrei. Dieser Fehler läßt sich vermeiden; denn es lassen sich aus den Beobachtungsdaten die folgenden zwei Gleichungen ableiten:

$$x = \frac{d-1}{D-1} \cdot 100 \text{ und } i: \frac{vx}{100} D \cdot 0.001429 = 25.8,06 : D \cdot 1.1056.28,9, \text{ in denen}$$

x = Volumenprozentgehalt des Ozons in dem untersuchten Gasgemisch,

D = Dichte des Ozons bezogen auf O,

d = beobachtete Dichte des Ozongemisches = 1.3698,

v = das zur Titration benutzte Gasvolumen (bei 0° und 760 mm),

i = die bei der Titration gefundene Jodmenge bedeutet.

0.001429 = spez. Gew. des Sauerstoffs, bezogen auf Wasser = 1,

258.06 = Molekulargew. des Jods,

1.1056 = spez. Gew. des Sauerstoffs, bezogen auf Luft = 1.

$28.9 = \frac{2}{0.0692}$ ist die Zahl, mit der die auf Luft bezogenen Dichtigkeiten

multipliziert werden müssen, um das Molekulargewicht zu geben, führt man die Rechnungen aus, so ergibt sich $D=1.469$.

Rosenheim.

Die Wiedergewinnung des Schwefes aus Schwefelwasserstoff, von F. J. R. CARULLA. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 980—981.)

Bei der technischen Darstellung des Ammonsulfats aus Gaswasser entsteht Schwefelwasserstoff. Um aus letzterem den Schwefel zu regenerieren, schlägt der Verf. vor, die Reaktion, $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$, zu benutzen. *Rosenheim.*
Bildung von Methandisulfonsäure durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure, von W. MUTHMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1880—1884.)

Leitet man in rauchende Schwefelsäure unter starker Kühlung Acetylen, so erhitzt sich die Masse und man erhält nach Zusatz von $BaCO_3$ und $Ba(OH)_2$ nach Einleiten von Kohlensäure durch Extraktion mit Wasser das Bariumsalz der Methandisulfonsäure $CH_3(SO_3)_2Ba + 2H_2O$, welches in mikroskopischen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiert. Beim Umsetzen mit K_2SO_4 resp. $(NH_4)_2SO_4$ wurden die entsprechenden K- resp. NH_4 -Salze in schönen, großen, leicht löslichen, wasserfreien Krystallen erhalten. Ebenso konnte die freie Säure isoliert werden. Bei der krystallographischen Untersuchung ergab sich die Isomorphie zwischen K- und NH_4 -Salz, sowie ferner die interessante Thatsache, daß die Salze der Methandisulfonsäure mit den Salzen der Imidodisulfonsäure völlig isomorph sind.

Rosenheim.

Die Dämpfe von erhitzter Schwefelsäure, von HERBERT N. MORRIS. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1898] 17, 435—436.)

Konzentriert man Schwefelsäure in einer Retorte unter Luftabschluß, so entstehen keine Dämpfe, läßt man jedoch einen schnellen Strom trockener oder feuchter Luft, oder CO_2 auf die Schwefelsäure treffen, so bilden sich dicke, weiße Dämpfe, welche sich weder durch Wasser, noch durch die sonstigen üblichen Absorptionsmittel absorbieren lassen. In einem großem Raume sich selbst überlassen, kondensieren sie sich vollständig. — Über die spezielle Natur der Dämpfe läßt sich mit Sicherheit noch nichts Bestimmtes aussagen.

Rosenheim.

Die Darstellung und die industrielle Anwendung der Persulfate, von HUGH MARSHALL. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1897] 16, 396—399.)

Der Verf. giebt eine vollständige, übersichtliche Zusammenstellung der von ihm selbst, von BERTHELOT, RICHARZ (*Ann. der Phys. u. Chem.* 24, 1885) ELBS und SCHÖNHERR (*Zeitschr. f. Elektrochemie* 1895/96), sowie von LÖWENBERG über Persulfate ausgeführten Arbeiten. Experimentell Neues wird nicht gebracht. Über die technische Anwendung der Persulfate läßt sich bisher mit Bestimmtheit nichts aussagen. Sie wurden als Bleichmittel, Desinfiziens, u. s. w. vorgeschlagen, überhaupt überall da, wo es sich um Erzielung einer starken Oxydationswirkung handelt, doch sind große, praktische Erfolge bisher nicht bekannt geworden.

Rosenheim.

Über alkylschweflige Salze, von ARTHUR ROSENHEIM u. OTTO LIEBKNECHT. (*Ber. Deutsch. Chem. Ges.* [1898] 31, 405—414.)

Durch die Einwirkung von Jodalkyl auf schweflige saures Alkali resp. Silber entstehen nach STRECKER die unsymmetrisch konstituierten alkylsulfonsauren Salze resp. Alkylsulfonsäurealkylester $SO < \overset{R}{OR'}$ (R = Alkylrest, R' = Alkali oder

Alkylrest). Die diesen isomeren symmetrischen Körper entstehen nach WARLITZ aus Thionylchlorid resp. Chlorschwefel und Alkohol, indem sich zunächst der symmetrische Diäthylester der schwefligen Säure und durch Verseifung aus diesem die alkylschwefligsauren Salze $\text{SO} < \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{OAlk.} \end{smallmatrix}$ bilden. Die STRECKER'sche Reaktion hatte nun zu dem Schlusse geführt, daß die anorganischen Sulfito unsymmetrisch konstituiert sind, eine Thatsache, die durch zahlreiche andere Untersuchungen bestätigt wurde. Hierdurch wird man auf den Widerspruch geführt, daß die alkylschwefligsauren Salze, die sich den anorganischen Sulfiten in allen ihren Reaktionen eng anschließen, in der Konstitution von ihnen abweichen sollen. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurden zunächst die Angaben von WARLITZ revidiert und dabei gefunden, daß sich allerdings aus Schwefelchlorür und Alkohol das Diäthylsulfit bildet, daß dieses sich aber nur sehr schwierig verseifen läßt und als Verseifungsprodukt nicht alkylschwefligsaures, sondern alkylsulfonsaures Salz bildet. Es ist somit ein Übergang des vierwertigen Schwefels in den sechswertigen bewerkstelligt, was bisher nicht beobachtet war und dadurch ist bewiesen, daß aus der STRECKER'schen Reaktion ein Schluß auf die Konstitution der Sulfito nicht möglich ist. Das Diäthylsulfit fassen die Verf. wegen seiner schwierigen Verseifbarkeit nicht als Derivat der schwefligen Säure auf.

Um die wahren, also bisher noch nicht dargestellten alkylschwefligsauren Salze zu erhalten, arbeiteten die Verf. nach dem bereits von SZARVASY beim Magnesium vorgeschlagenen Verfahren, indem sie in Alkalialkoholat die berechneten Mengen SO_2 einleiteten. Es krystallisierten dann in glänzenden Blättchen Körper aus, von denen das Natriumsalz bei Methyl- und Äthylalkohol sich analytisch als $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Na}$, resp. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na}$ bestimmen ließ. Die Kalisalze haben die entsprechende Zusammensetzung. Die Reaktionen dieser Körper sind völlig identisch mit den Reaktionen der anorganischen Sulfito, und auch durch Leitfähigkeitsbestimmungen u. s. w. ließ sich nachweisen, daß die beiden Körpergruppen analog konstituiert sein müssen und zwar leiten sich beide von der unsymmetrischen schwefligen Säure ab. Da nun andererseits bestimmt nachgewiesen ist, daß die alkylsulfonsauren Salze sich gleichfalls von der unsymmetrischen schwefligen Säure ableiten, so liegt hier eine Isomerie vor, die sich auf Grund der Valenzlehre nur so erklären läßt, daß die alkylsulfonsauren Salze die Formel $\text{SO} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{OM} \end{smallmatrix}$ haben, während die alkyl-

schwefligsauren Salze $\text{SO} < \begin{smallmatrix} \text{M} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ konstituiert sind ($\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{M} = \text{Metall}$). Diese Formeln erklären in hinreichender Weise die verschiedenen Reaktionen der beiden Körpergruppen, allerdings nur dann, wenn man annimmt, daß sehr leicht eine Umlagerung der alkylschwefligsauren Salze in alkylsulfonsaure Salze annimmt. Diese Umlagerung tritt sicher ein unter der Einwirkung von Jodäthyl, denn als im Rohr äthylschwefligsaures Natrium und Jodäthyl 3 Stunden auf 150° erhitzt wurden, erhielt man das bereits durch STRECKER bekannte Doppelsalz aus 4 Mol. Äthylsulfonat und 1 Mol. Jodalkali. Eine Umlagerung im entgegengesetzten Sinne dagegen konnte nicht bewerkstelligt werden.

Die Frage nach dem Übergang der Sulfito in Sulfonate, sowie nach der Bildung des Äthylsulfonates aus Diäthylsulfit lassen die Verf. offen. *Rosenheim.*

Die blauen Gläser, welche Chromoxyd als basischen Bestandteil enthalten, von ANDRÉ DUBOIN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1977 bis 1979.)

Experimente über die Darstellung des Saphirs hatten die Vermutung nahe gelegt, daß die Farbe desselben von Chromoxyd herrührte, eventuell von einer niederen Oxydationsstufe des Chroms. Der Verf. schließt daraus, daß es dann auch möglich sein sollte, durch Chrom blaufärbte Gläser zu erzielen. Dahingehende Versuche ergaben, daß Al_2O_3 mit Chromoxyd und Reduktionsmitteln erhitzt, stets rote, keine blauen Färbungen ergaben. Dagegen gelang es bei Glassätzen, die SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 und K_2CrO_4 enthielten, blaue Farbtöne beim Schmelzen zu erzielen, die besonders prächtig dann waren, wenn Ca partiell oder ganz durch Ba ersetzt wurde. Nach teilweiseem Ersatz der SiO_2 durch B_2O_3 kann man gleichfalls sehr schön blaue Gläser erhalten. In gemeinen Gläsern wurden durch Chrom nur Andeutungen von Blaufärbungen erhalten. — Als Reduktionsmittel wurden u. a. auch Aluminium und Calciumcarbid benutzt, von denen ersteres gar keine, letzteres mangelhafte Resultate gab.

Rosenheim.

Zur Kenntnis der niedrigsten Oxydationsstufe des Molybdäns, von W. MUTHMANN und W. NAGEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2009 bis 2014.)

BLOMSTRAND erhielt beim Erhitzen von Molybdäntrichlorid resp. Molybdäntribromid im Kohlensäurestrom neben den Tetrahalogenverbindungen noch Körper, bei denen auf 1 Atom Mo 2 Atome Halogen kommen. Nach ihrem chemischen Verhalten erteilte BLOMSTRAND ihnen die Formel $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Cl}_2$ resp. $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Br}_2$, weil beim Lösen in Alkalien ein Hydroxyd $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ entsteht, dessen Radikal auch bei weiterer Behandlung intakt bleibt. LICHOTI und KEMPE dagegen schreiben dem Körper die Formel MoCl_3 zu, die auch in die Lehrbücher übergegangen ist. Die Verf. stellten nun zunächst die betreffenden Körper nach BLOMSTRAND dar, wobei sehr schlechte Ausbeuten erhalten wurden, und bestimmten dann zunächst das Molekulargewicht nach der Siedemethode in absolutem Alkohol; gefunden wurde 526 resp. 513, während sich für das trimolekulare Mo_2Cl_6 berechnet 501. Bei der Elektrolyse in 96%igem Alkohol scheidet sich an der Kathode unter Wasserstoffentwicklung $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ ab, welches also als Kation wirkt. Dagegen zeigen diese Hydroxyde auch saure Eigenschaften, indem sie sich in Alkalien lösen; doch ließen sich Verbindungen im festen Zustande nicht isolieren, während bei der Elektrolyse der alkalischen Lösung das Hydroxyd $\text{Mo}_2\text{Br}_4(\text{OH})_2$ an der Anode ausfällt. Aus den alkalischen Lösungen scheidet je nach der Temperatur sofort oder nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag unter Entwicklung von Wasserstoff aus, dessen Zusammensetzung ist $\text{Mo}(\text{OH})_3$. Es existiert demnach kein der Oxydationsstufe Mo_2Cl_6 entsprechendes Oxyd und die Einwirkung von Alkalien auf die Halogenmolybdänhydroxyde erfolgt nach der Gleichung



Die Konstitution der Verbindung Mo_2Cl_6 läßt sich etwa darstellen durch



Rosenheim. 2

Reduktion von Molybdänsäureanhydrid durch Wasserstoff und Darstellung von Molybdän, von M. GUICHARD. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [8] 17, 902—906.)

Mit Chromsäure gewaschener und durch Kalilauge getrockneter Wasserstoff wurde durch ein mit Kupferspiralen gefülltes und auf eine Länge von 70 cm erhitztes Kupferrohr geleitet, wieder getrocknet und durch ein U-Rohr weiter geführt, welches in einem Zinnbade auf bestimmte Temperatur erhitzt werden konnte. In diesem befand sich das zu reduzierende Oxyd. Bei anderen Versuchen, welche eine höhere Temperatur als 500° erforderten, befand sich das Oxyd in einem Schiffchen in einer langen Glasröhre, welche auf Asbest in einem Eisenrohr ruhte und in einem Verbrennungsafen erhitzt werden konnte. GUICHARD beschreibt eingehend seine im Original näher nachzulesenden Versuche, aus denen sich ergibt, daß unterhalb 470°, bei Temperaturen zwischen 800°—470°, Molybdänsäureanhydrid durch Wasserstoff zu MoO₂ reduziert wird, ohne daß die Oxyde Mo₂O₅ und Mo₃O₁₁ entstehen. Arbeitet man bei höherer Temperatur, also über 500°, so entsteht metallisches Molybdän, nicht aber das Sesquioxid Mo₂O₃. Man kann kleine Mengen reinen Molybdäns so bei 600° während einiger Stunden darstellen.

Nach seinen Versuchen hält Verf. nur MoO₃ und MoO₂ für die wasserfreien Oxyde des Molybdäns, die Oxyde Mo₂O₅, Mo₃O₁₁, Mo₃O₁₀, Mo₂O₃ dagegen für nicht bisher bestätigte Verbindungen, über deren Aufklärung er weiter arbeiten will.

E. Davidis.

Über Ozomolybdate (Permolybdate), von W. MUTHMANN und H. NAGEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 1886—1844.)

In *Z. anorg. Chem.* 17, 73 hatten die Verf. vor einiger Zeit einige Mitteilungen über Permolybdate gebracht, in denen die Ansicht ausgesprochen war, daß in diesen Körpern Verbindungen vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds vorlägen, daß also im Molekül ein oder mehrere zweiwertige Sauerstoffatome durch ein zweiwertiges Doppelatom ersetzt werden könnte. Es waren damals dargestellt worden: 1. K₂Mo₃O₁₁ + 3H₂O Kaliumozotrimolybdat, 2. (NH₄)₆Mo₃O₃₁ + 12H₂O Ammoniumheptozoheptamolybdat, 3. (NH₄)₆Mo₃O₃₆ + 6H₂O Ammoniumdiozoheptamolybdat. In der vorliegenden Arbeit werden nun die älteren Untersuchungen vervollständigt.

Ozomolybdänsäure, H₂MoO₅ + H₂O. Aus 25%iger Wasserstoffsuperoxydlösung und Molybdänsäure entsteht eine gelbrote Lösung, aus der sich im Vakuum ein orangerotes, amorphes Pulver abscheidet, das nach dem Trocknen die Zusammensetzung H₂MoO₅ + 1 $\frac{1}{2}$ H₂O besitzt; es ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig und verhält sich zum Teil wie Überschwefelsäure.

Rubidiumozomolybdate. Für die Darstellung dieser Körper war zunächst die Herstellung von Rubidiummolybdaten erforderlich. Es wurden zu diesem Zwecke 1 Mol. Rb₂CO₃ mit 3 Mol. MoO₃ geschmolzen und die kristallinische Schmelze mit Wasser ausgekocht, wobei Trimolybdat Rb₃Mo₃O₁₀ zurückblieb, während aus der Lösung das bisher unbekannte Rb₃Mo₃O₁₀ + H₂O kristallisierte; beim Kochen der Schmelze mit sehr viel Wasser und langsamen Abkühlen schied sich Rb₃Mo₇O₂₄ + 4H₂O ab.

Beim Lösen von Rb₃Mo₃O₁₀ in 25%igem Wasserstoffsuperoxyd scheidet sich nach einigem Stehen ein gelbrotes amorphes Produkt von der Zusammensetzung a) 3Rb₃O.10MoO₄ + 14H₂O aus, und aus der Mutterlauge bildet sich in

citronengelben Krystallnadeln b) $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Aus der Lösung von $\text{Rb}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$ in verdünntem Wasserstoffsuperoxyd scheidet sich zunächst b) ab, während später in schön monoklinen Krystallen ein Körper c) $3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{MoO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ auskrystallisiert. Ferner wurden durch Auflösen von Rubidiumtrimolybdat in verdünntem Wasserstoffsuperoxyd einmal ein Salz d) $\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ in kleinen, hell citronengelben Kryställchen erhalten.

Cäsiumoxomolybdate. Zur Herstellung von Cäsiummolybdat wurde 1 Mol. Ca_2CO_3 mit 3 Mol. MoO_3 geschmolzen; beim Anskochen resultierte $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ und beim Eindampfen der Lösung dasselbe Salz mit 2 Mol Wasser.

Nach dem Lösen des Cäsiumtetramolybdates in 25%igem Wasserstoffsuperoxyd fiel zunächst ein amorpher Körper $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ aus, während sich aus der Mutterlauge später stark doppelbrechende gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $3\text{Cs}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{MoO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ausschieden.

Diese Untersuchungen bestätigen die oben ausgesprochene Ansicht der Verf., daß die von PÉCHARD eingeführte einheitliche Übermolybdänsäure nicht existiert.

Die von MELIKOFF und PISSARJEWSKY beschriebenen Verbindungen vom Typus $\text{K}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und ähnliche konnten die Verf. nicht erhalten.

Rosenheim.

Permolybdate, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 2448—2451.)

W. MUTHMANN und H. NAGEL hatten (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1836) mitgeteilt, daß das nach der Methode der Verf. dargestellte „Kaliumhyperoxydpermolybdat“ hygroskopisch sei. Dem gegenüber behaupten die Verf., daß das richtig dargestellte Salz nicht hygroskopisch sei. Neue Versuche unter abgeänderten Bedingungen gaben immer denselben Körper, so daß sie die Vermutung der genannten Bearbeiter MUTHMANN und NAGEL, es liege kein chemisches Individuum vor, nicht teilen können, vielmehr das Kaliumhyperoxydpermolybdat $\text{K}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_4$ als eine wohlcharakterisierte Verbindung ansprechen. Die Verf.

verteidigen ihre Ansicht, daß salzartige Verbindungen von Metallhyperoxyden mit höheren Sauerstoffsäuren existieren.

Rosenheim.

Die Salze der Überwolframsäure und Übermolybdänsäure, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 31, 632—636.)

Nach den bei der Überuransäure gemachten Erfahrungen hielten die Verf. es für wahrscheinlich, daß auch die übrigen „Übersäuren“ mit Hyperoxyden Salze bilden würden. Zur Darstellung dieser Körper (bei Molybdän und Wolfram) gingen sie von den Hyperwolframat und Hypermolybdaten (nach PÉCHARD) aus; sie setzten zu der stark abgekühlten Lösung derselben bestimmte Mengen der Base und von Wasserstoffsuperoxyd und bekamen dann bei 12° durch Alkohol Niederschläge, die die gesuchten Verbindungen darstellten.

1. Überwolframsaures Natriumhyperoxyd, Na_2O_3 , $\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{Na}_2\text{O}_3)_n \cdot \text{WO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Gelber Körper beim Stehen an der Luft weiß werdend, wobei H_2O und O fortgeht. Entsteht aus 1 Mol. NaWO_4 und 3 Mol. NaOH .

2. Saures, überwolframsaures Natriumhyperoxyd Na_2O_3 , WO_4 , H_2O , aus 1 NaWO_4 und $1\frac{1}{2}$ NaOH gelb, sehr zersetzlich, wie 1. Das neutrale Salz $(\text{Na}_2\text{O}_3)_n \cdot \text{WO}_4$ wurde nicht erhalten.

3. Überwolframsaures Kaliumhyperoxyd, K_2O_3 , $\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus KWO_4 und

3KOH mit H_2O_2 , blafsrosagelb; explodiert beim Zerreiben und schnellen Erhitzen, zersetzt sich an der Luft wie 1., aber weniger energisch. Das neutrale Kalisalz wurde nicht erhalten.

4. Saures übermolybdänsäures Kaliumhyperoxyd: K_2O , MO_3 , H_2O , aus KMoO_4 und 3KOH mit überschüssigem H_2O . Ziegelrot, an der Luft blafsrot und gelb werdend unter O-Abgabe; explosibel; löst sich in H_2O unter O-Abgabe.

5. Übermolybdänsaures Natriumhyperoxyd (nicht analysiert) aus NaMoO_4 . 3NaOH und Überschufs von H_2O_2 . Gelbes Öl. *Rosenheim.*

Gruppe VII.

Die Verflüssigung des Fluors, von MOISSAN u. DEWAR. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 643—46.)

Aus den physikalischen Eigenschaften einer großen Anzahl von anorganischen und organischen Fluorverbindungen konnte man bereits den Schluß folgern, daß die Verflüssigung des Fluors nur bei sehr niedriger Temperatur zu erreichen sei. Dieses haben denn die Verfasser nach folgender Methode bewirkt: Das Fluor wurde durch Elektrolyse aus Fluorkalium, welches in Flußsäure gelöst war, dargestellt, durch eine mittels fester Kohlensäure und Alkohol gekühlte Platinschlange und durch zwei mit trockenem Fluornatrium gefüllte Platinröhren geleitet und dadurch vollkommen vom Fluorwasserstoff befreit. Zur Verflüssigung wurde ein kleiner, am oberen Teile mit einer Platinröhre versehener Glascylinder benutzt. Die Platinröhre enthielt in ihrer Axe eine kleine Röhre von gleichem Metall. Das Gas tritt durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen den beiden Röhren ein und verläßt das Glasrohr durch das kleinere Rohr wieder. Zur Kühlung verwenden die Verfasser flüssigen Sauerstoff; beim ruhigen Sieden desselben verflüssigt sich das gasförmige Fluor noch nicht, das Gas greift aber bei dieser niedrigen Temperatur das Glas nicht mehr an. Als durch Evakuieren der Sauerstoff zum lebhaften Sieden gebracht wurde, begann das Gas sich zu verflüssigen, nur beim Verschliessen des Abzugsrohres mit dem Finger füllte sich die Glasröhre mit einer hellgelben Flüssigkeit. Das Fluor verflüssigt sich demnach bei ca. -185° . Beim Herausnehmen des Gefäßes aus dem Kühlapparat kocht das flüssige Fluor alsbald unter reichlicher Gasentwicklung.

Silicium, Bor, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Eisen werden, wenn sie durch flüssigen Sauerstoff gekühlt werden und in eine Atmosphäre von Fluor gebracht werden, nicht glühend. Bei dieser niederen Temperatur wird Jod in den Jodiden durch Fluor nicht mehr verdrängt, wohl aber zersetzt Fluor noch unter Leuchterscheinungen Benzol und Terpentinöl, sobald sich deren Temperatur über -180° erhebt.

Beim Einleiten von Fluor in flüssigen Sauerstoff entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren, sobald sich die Temperatur erhöht, mit Heftigkeit verbrennt. *E. Davidis.*

Neue Versuche zur Verflüssigung des Fluors, von MOISSAN u. J. DEWAR. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 929—934.)

Bei der Fortsetzung ihrer früheren Versuche (*Bull.* 17, 643) haben MOISSAN u. DEWAR gefunden, daß Fluor beim Siedepunkt der flüssigen Luft sich verflüssigt. Indem sie ihre früheren Versuche mit flüssigem Sauerstoff wiederholten,

fanden sie, daß sich das Gas beim Verdampfen des flüssigen Sauerstoffes bei einer Druckverminderung um 32.5 cm Hg gleichfalls verflüssigt. Hieraus ergibt sich als Siedepunkt des Fluors ca. -187° . Bei einer Temperatur von -210° wird das flüssige Fluor absolut nicht fest, sondern behält eine große Beweglichkeit. Zur Bestimmung des spez. Gewichtes wurde das flüssige Fluor mit einer Reihe Substanzen von bekanntem spez. Gewicht zusammengebracht, mit Sulfocyanammonium (1.31), Ebonit (1.15), Kautschuk (0.99), Holz (0.96), Methyloxalat (1.15). Um ein Angreifen dieser Substanzen durch das Fluor zu verhüten, müssen dieselben erst längere Zeit bei 200° abgekühlt werden. (Ein ungenügend abgekühltes Stück Kautschuk verbrannte bei einem Versuch mit lebhaftem Licht ohne Bildung von Kohle.) Aus den angestellten Versuchen ergibt sich, daß das spez. Gewicht des flüssigen Fluors = 1.14 ist. Bei einer Abkühlung desselben von -187° auf -210° tritt eine Volumverminderung um $\frac{1}{14}$ ein.

Bei der spektroskopischen Untersuchung des flüssigen Fluors ergaben sich keine Absorptionsstreifen; flüssiges Fluor ist nicht magnetisch, die Kapillarität ist kleiner als die des flüssigen Sauerstoffes, in welchem es sich wie in flüssiger Luft in allen Verhältnissen löst.

Die Verfasser beschreiben noch zum Schluss Versuche über die Einwirkung verschiedener Substanzen auf das flüssige Fluor. Bei -210° reagiert dasselbe nicht mit trockenem Sauerstoff, Wasser und Quecksilber, hingegen mit Wasserstoff und Terpentinöl lebhaft unter Feuererscheinung. Der bei der Einwirkung von flüssigem Fluor auf feuchten Sauerstoff entstehende explosive Körper scheint ein explosives Hydrat des Fluors zu sein. Bei den Versuchen mit Sauerstoff wurde auch gefunden, daß die spezifischen Gewichte beider Gase sehr ähnlich sein müssen. Beim Verdampfen eines Gemenges von Sauerstoff und Fluor siedet ersterer zuerst.

E. Davidis.

Über die Atomrefraktion des Fluor, von F. SWARTS. (*Bull. Acad. Belg.* [1897] [8] 34, 293—307.)

Aus einer Anzahl von Fluorderivaten der Fettreihe wird nach der LORENZ-Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{m}{d}$ die Atomrefraktion des Fluors berechnet. Die Atomrefraktionen von Chlor und Brom, die der Verf. hierfür in Rechnung ziehen mußte, stellte er durch Neuberechnung älterer Beobachtungen fest. Im übrigen sind die CONRADY'schen Werte benutzt. Für gesättigte Verbindungen ergab sich als Mittelwert der Atomrefraktion des Fluors, bezogen auf die D-Linie, 1.082. für ungesättigte Verbindungen 0.775. Eine Erklärung für diese merkwürdige Thatsache zu geben, ist — wenn man nicht eine verschiedene Wertigkeit des Fluors und damit ganz unwahrscheinliche Atomkombinationen annehmen will — bisher nicht möglich. Wie aus den angegebenen Zahlen hervorgeht, ist die Atomrefraktion des Fluors außerordentlich klein, der zweite Wert sogar kleiner, als der für Wasserstoff.

Rosenheim.

Tabelle über den Gehalt einer wässerigen Flusssäurelösung an HF1 und dem spez. Gewicht, von J. L. C. ECKELT. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1898, 298.)

Die Tabelle umfaßt Angaben von 1° Be' bis 45° Be', also von dem spez. Gew. 1.0069—1.4493. Der Gehalt an HF steigt innerhalb dieser Grenzen von 2.31% auf 96.69% HF.

Rosenheim.

Salzsäure-Tourill, von PÜTZER in Barmen. (*Zeitschrift angewandte Chemie* 1897, 745.)

Über die Konstitution des Sesquichlorhydrats der Blausäure und dessen synthetische Verwendung, von L. GATTERMANN u. K. SCHNITZSPAHN. (*Ber. Deutsch. Chem. Ges.* [1898] 81, 1770—1774.)

Nach CLAISEN und MATTHEWS entsteht beim Einleiten von Salzsäure in eine Mischung von Blausäure und reinem Essigester das Sesquichlorhydrat der Blausäure $2\text{HCN} + 3\text{HCl}$. Diesem Körper kommt, wie die Verfasser aus seinen Reaktionen mit organischen Körpern schliessen, die Konstitution

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CHCl}_2 \end{array} \cdot \text{HCl}$$
 zu, er ist also das salzsaure Salz eines Dichlormethylformamidins.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Verwendung dieser Substanz zur Synthese komplizierter organischer Körper aus Benzol, Toluol und Dimethylanilin. Rosenheim.

Neue Methode zur Darstellung von reinem Jod, von BEVAU LEAN und W. H. WHATMOUGH. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 148—157.)

Bei der Darstellung von reinem Jod durch Verdünnen einer konzentrierten Jodjodkaliumlösung machte es STAS besondere Schwierigkeiten, die letzten Spuren von Chlor und Brom, sowie von Jodwasserstoffsäure und Feuchtigkeit zu entfernen. Die von dem Verf. vorgeschlagene Methode zur Reindarstellung des Jods gründet sich darauf, daß Kupferjodür Cu_2J_2 sich im Kohlensäurestrom ohne Zersetzung bis zum Schmelzen erhitzen läßt, während es im Luftstrom sich glatt in Jod und CuO verwandelt. — Zur Darstellung des Kupferjodürs wird eine mit SO_2 gesättigte, oder mit Ferrosulfat versetzte Kupfersulfatlösung durch KJ gefällt, wobei die Konzentrationen so gewählt werden, daß kein Kupferbromid oder Chlorid mit ausfallen kann. Das Jodür wird nach dem Trocknen im Kohlensäurestrom zum Schmelzen erhitzt, wodurch alle Feuchtigkeit und Jodwasserstoffsäure entfernt wird. Durch Überleiten von Luft bei 220° — 240° wird dann das Jod in Freiheit gesetzt und durch Sublimation entfernt. Es erweist sich als völlig rein. Rosenheim.

Manganisalze, von CHARLES EMMANUEL RICE. (*Journ. Chem. Soc.* [1898] 73, 258—261.)

Die dunkle Lösung, die sich beim Behandeln der höheren Oxyde des Mangans mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure bildet, enthält nicht, wie man bisher annahm, MnCl_4 , sondern MnCl_2 . Dieselbe Lösung entsteht auch beim Behandeln einer Manganchlorürlösung mit Chlor. Setzt man zu der MnCl_2 enthaltenden Flüssigkeit eine Chlorammonlösung und sättigt das Ganze mit Salzsäuregas (alle Operationen sind in einer Kältemischung auszuführen), so scheiden sich kleine durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ab. Erst beim Erhitzen über 100° tritt Zersetzung ein. Durch viel Wasser werden sie ebenfalls zersetzt. — Wie das Ammonsalz entsteht auch das entsprechende Kaliumsalz $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$, welches sich dem ersteren ganz analog verhält. Das reine Chlorid MnCl_2 konnte nicht isoliert werden.

Rosenheim.

Gruppe VIII.

Vorkommen von metallischem Eisen in den Kohledistrikten von Missouri.
von E. T. ALLEN. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [1897] [4] 4, 99—104.)

An drei verschiedenen Stellen wurde beim Bohren metallisches Eisen, eingebettet in Sandstein oder Thon, aufgefunden. Das Eisen befand sich stets in der Nähe der Kohleregion. Es ist zweifellos terrestrischen Ursprungs.

Rosenheim.

Die magnetischen Eigenschaften von fast reinem Eisen, von J. HOPKINSON.
(*Proc. Roy. Soc.* [1898] 62, 329—376.)

Über den Einfluß von Eisenverbindungen und Humussubstanzen auf die Färbung der Gewässer und über die Entfernung dieser Stoffe aus dem Wasser unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, von W. SPRING.
(*Bull. Acad. Belg.* [1897] [3] 34, 578—600.)

Beobachtungen über die Hydrolyse des Eisenchlorids, von W. SPRING.
(*Bull. Acad. Belg.* [1897] [3] 34, 255—268.)

Die allgemeinen Ergebnisse der vorliegenden Experimentaluntersuchung sind folgende: Sublimiertes Eisenchlorid Fe_2Cl_6 löst sich unzersetzt nur in einer sehr geringen Wassermenge. Vergrößert man letztere, so tritt eine Umlagerung ein, welche als Vorstufe für die Abspaltung zweier Chloratome aufzufassen, ist und die ihren Ausdruck in der Formel $\text{Fe}_2\text{Cl}_4\text{Cl}_2$ findet. Bei weiterem Wasserzusatz spaltet sich dann Cl_2 ab und bildet mit dem Wasser Salzsäure, während der freiwerdende Sauerstoff mit Fe_2Cl_4 ein Oxychlorid $\text{Fe}_2\text{Cl}_4\text{O}$ bildet, das sich folgendermaßen umlagert $3\text{Fe}_2\text{Cl}_4\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{Cl}_4$. Zwischen diesem Körper, der Salzsäure und dem Wasser stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, der mit der Temperatur natürlich veränderlich ist. Geht man zu immer verdünnteren Lösungen über, so wird schließlich alles Cl als Salzsäure abgespalten und in Lösung bleibt kolloidales Eisenhydroxyd. — Studiert wurden diese Erscheinungen besonders an der Reaktion zwischen völlig neutralem Eisenchlorid und Ferricyankalium, sowie an dem chemischen und elektrischen Verhalten metallischen Eisens zu Eisenchloridlösung. Bei der ersteren Reaktion findet — gegen alle bisherigen Erfahrungen — innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen eine Bildung von Ferroferricyanid statt.

Rosenheim.

Italianische Referate.

Bearbeitet von A. MIOLATI.

Das Stannibromid als kryoskopisches Lösungsmittel, von F. GARELLI.
(*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 253.)

Unter den zahlreichen Lösungsmitteln, die in der Kryoskopie Anwendung finden, gehören sehr wenige zu den anorganischen Verbindungen. Außer dem Wasser wurden bis jetzt nur das Stickstofftetroxyd, das α - und β -Chlorjod, das Phosphor-, das Schwefelsäuremonohydrat und einige bei niederer Temperatur schmelzenden Metalle angewandt. Aber mit Ausnahme des Wassers hat keine einzige von diesen Verbindungen einen wirklichen praktischen Wert erreicht und sie können deshalb nur bei speziellen Versuchen gebraucht werden. Praktischer ist die Anwendung der Hydrate anorganischer Salze, wie das Hydrat des Natriumsulfats und des Magnesiumchlorids, welche sich wie einfache Substanzen verhalten. RAOULT hatte schon im Jahre 1889 die Anwendung des Stannibromids empfohlen und GARELLI hat nun jetzt das Studium dieses Lösungsmittels in kryoskopischer Hinsicht unternommen.

Stannibromid findet sich im Handel genügend rein. Es schmilzt, wie bekannt, bei einer sehr bequemen Temperatur (30°) und hat eine sehr hohe Depressionskonstante, was erlaubt, genaue kryoskopische Bestimmungen mit einer kleinen Menge Lösungsmittel und mit einem nur in $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteilten Thermometer auszuführen.

Die Bestimmung der Depressionskonstante ergab einen Wert von 280. Von den untersuchten Substanzen giebt das Jod intensiv-violette Lösungen und der Formel J_2 entsprechende Erniedrigungen. Das Kohlentetrachlorid- und bromid geben normale Werte. Das Zinntetrachlorid und das Zinntetrajodid geben mit dem Lösungsmittel keine festen Lösungen. Verf. hat sogar gerade mit diesen zwei Substanzen eine größere molekulare Depression erhalten, was von einer Dissoziation (oder wahrscheinlicher von Feuchtigkeit) herrühren kann. Essig- und Buttersäure, Methylalkohol geben höhere Molekulargewichte, als man für die einfachen Formeln berechnen würde. In dieser Hinsicht verhält sich das Zinntetrabromid wie die Kohlenwasserstoffe.

Nimmt man für die latente Schmelzwärme des Zinntetrabromids den Wert 7.16 und die Schmelztemperatur 30° an, so würde die Depressionskonstante 256.5

ausfallen. Dieser Wert ist aber kleiner als der praktisch gefundene, so daß Verf. meint, der Wert der latenten Schmelzwärme sei zu klein und sei durch 6.48, wie aus der Formel

$$w = \frac{0.02(273 + 30^{\circ})^3}{280} = 6.48$$

hervorgeht, zu ersetzen.

Durch die empirische Regel RAOULT's würde man eine Depressionskonstante $488 \times 0.62 = 276.94$ berechnen.

Über den Einfluß des Magnetismus auf die elektrische Leitfähigkeit der Eisenchloridlösungen, von G. MILANI. (*Nuovo Cimento* 6.)

Nach einigen im Jahre 1884 von NREESEN veröffentlichten Versuchen sollte der Magnetismus einen leichten Einfluß auf die elektrische Leitungsfähigkeit einer Lösung von Eisenchlorid ausüben, wenn der Tubus, welcher die Lösung enthält, parallel den Kraftlinien des magnetischen Feldes steht. Die Versuche des Verf. führen dagegen zu dem Schluß, daß die Beobachtung von NREESEN nicht richtig sein kann, da er trotz der angewandten, sehr empfindlichen Methode stets ein negatives Resultat bekommen hat.

Über das Molekulargewicht einiger anorganischer Salze, von N. CASTORO. (*Gazz. Chim. Ital.* 28. [b] 317.)

Verf. hat in Urethanlösung nach der kryoskopischen Methode die Molekulargewichte einiger anorganischer Salze, welche sich darin leicht lösen, bestimmt. Für Silbernitrat, für Mercuri-, Stanno-, Cadmium- und Zinkchlorid fand Verf. die einfachen Molekulargewichte; für Kobalt- und Kupferchlorid die doppelten und für Manganchlorid das einfache, mit der Konzentration aber ziemlich stark wachsende Molekulargewicht.

Über salzige Sublimationen der Vesuverruptionen, von P. FRANCO. (*Rend. Acc. di Napoli* [3] 3, 192.)

Verf. teilt die Resultate einer quantitativen Analyse einer bei den Vesuverruptionen sublimierten salzigen Substanz mit. Dieselbe bestand hauptsächlich aus Chlornatrium (77.08 %), neben beträchtlicher Menge von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat. In wägbaren Quantitäten waren die Chloride des Kupfers, Eisens, Bleis und Calciums vorhanden, nur in Spuren dagegen jene des Magnesiums, Ammoniums, Zinks, Thalliums. Die spektroskopische Untersuchung zeigte die Anwesenheit der obigen Metalle und wahrscheinlich auch diejenige des Titans, obschon Verf. die charakteristische gelbe Linie ($\lambda = 586.63$) dieses Elementes nicht beobachtet hat. Titan und Bor sind schon in Vesuvsublimationen von G. GUISCARDI beobachtet worden. Linien, die dem Helium gehören, wurden nicht beobachtet.

Über das Natriumbikarbonat der Lava der am 3. Juli 1895 eingetretenen Vesuverruption, von R. V. MATTEUCCI. (*Rend. Acc. di Napoli* [3] 3, 223.)

In diesem Aufsatz beschäftigt sich der Verf. mit dem Natriumbikarbonat, das er in den in der erwähnten Vesuverruption ausgebrochenen Laven entdeckt hat.

Nachdem er von den neutralen und sauren Natriumkarbonaten, welche sich aus dem Wasser einiger Seen ausscheiden und von den auf dem Vesuv schon gefundenen Karbonaten gesprochen hat, spricht er von dem Natriumbikarbonat, welches mit dem neutralen Karbonat und anderen Salzen gemischt vorkommt und davon nicht getrennt werden kann, so daß er die Substanz nur qualitativ analysieren konnte. Er bespricht am Ende die Genesis des Natriumbikarbonats und Karbonats, welche sich nach ihm durch Einwirkung der aus den Lavaströmen sich entwickelnden Kohlensäure auf das aus den flüssigen Laven sublimierte Natriumhydrat bilden.

Über die vulkanischen Ausströmungen des römischen Landes, von G. B. Rizzo. (*Att. R. Acc. di Torino* 33, 48.)

Die spektroskopische Untersuchung des aus den Ausströmungen des Solfatara-Sees in der Nähe von Tivoli erhaltenen Gases hat gezeigt, daß nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs, der Kohlensäure, des Sauerstoffs und des Stickstoffs der Rückstand aus Argon besteht. Verf. hat weder das Vorhandensein der Heliumlinie, noch das von Linien unbekannter Gase beobachtet.

Spektroskopische Untersuchungen über das Argon, von G. B. Rizzo. (*Att. R. Acc. di Torino* 33, 830.)

Läßt man während einer gewissen Zeit durch ein zusammengesetztes Gas elektrische Entladungen hindurchgehen, so kann man eine wirkliche Elektrolyse des Gases ausführen. In dieser Weise hat man das Salzsäuregas, den Wasserdampf und andere Körper zersetzt (J. J. THOMSON). Wäre nun das Argon ein zusammengesetzter Körper oder eine Mischung zweier Gase, so sollte man bei Anwendung obiger Methode nach einer gewissen Zeit an den Elektroden des Gases enthaltenden Tubus verschiedene Spektren beobachten. Außerdem, wenn das rote und das blaue Spektrum des Argons wirklich von zwei verschiedenen einfachen Körpern bedingt ist, so hätte man die beiden Spektren wenigstens mit verschiedener Intensität an den zwei Elektroden des Tubus versehen sollen.

Die zur Beantwortung dieser Fragen angestellten Versuche haben gezeigt, daß das Argon, durch welches während 24 Stunden und immer in einer Richtung ein elektrischer Strom hindurchgegangen war, keine merklichen Unterschiede zwischen dem Spektrum des positiven und dem des negativen Teiles des Tubus, in welchem es enthalten war, aufwies, obschon in demselben Tubus die Zersetzung des Wasserdampfes, der mit dem Argon gemischt war, stattgefunden hatte. Nach diesen Versuchen ist das Argon als ein einfacher Körper zu betrachten, obschon es wie andere, ebenfalls als einfach angesehenen Körper, unter verschiedenen Druck-, Temperatur- und Elektrisationsverhältnissen verschiedene leuchtende Spektren geben kann.

Untersuchungen über die italienischen Gasausströmungen. I. Die Gase der Thermen von Abano, der Boraxsoffionen von Toscana und die brennbaren Gase des Bologneser Appennin, von R. NASINI, F. ANDERLINI, R. SALVADORI. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 81.)

Die sehr umfangreiche Abhandlung (über 70 Seiten) kann unmöglich im Auszug mitgeteilt werden. Es sei nur erwähnt, daß das Gas der Soffionen von Larderello 2% Argon und 1% Helium, bezogen auf den Gesamtstickstoff, ent-

hält, so daß dieses Gas die reichste Heliumquelle darstellt. Das Gas der Thermen von Abano enthält 1.5 %, Argon, bezogen auf das Ausgangsgas, und geringe Quantitäten Helium, jenes von dem bologneser Appenin 3 % Argon und kein Helium.

Über einige neue Gesetze über die Molekularvolumina der Flüssigkeiten,
von R. NASINI. (*Gazz. Chim. Ital.* 26 [b], 533.)

Kritische Besprechung der zahlreichen Arbeiten von J. TRAUBE.

Über einige Cadmiumverbindungen, von F. CANZONERI. (*Gazz. Chim. Ital.* 27 [b], 486.)

Die Untersuchungen des Verf. hatten den Zweck, ein dem Calomel analoges Cadmiumchlorür darzustellen. Es sei schon hier erwähnt, daß der Verf. durch die hier mitgeteilten Versuche seinen Zweck nicht erreicht hat.

Beim Erhitzen von Chlorcadmium mit metallischem Cadmium erhält Verf. neben den Ausgangsmaterialien ein in Wasser unlösliches bleigraues Pulver, welches aber durch das Wasser selbst allmählich in Cadmiumchlorid und metallisches Cadmium zersetzt wird. Die Zusammensetzung dieses Pulvers variiert je nach den Verhältnissen, unter welchen der Versuch ausgeführt wird. Wenn ein Überschufs von Cadmiumchlorid zugegen ist, scheint ein Körper von der Formel $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{CdO}$ zu entstehen, welchen man auch durch Schmelzen von Cadmiumchlorid mit Cadmiumoxyd erhält. Es scheint auch, daß metallisches Cadmium auf Chlorcadmiumlösung unter Bildung eines Oxychlorids, wahrscheinlich $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$, einwirkt. (Vergl. übrigens R. LORENZ, *Z. anorg. Chem.* 10, 78.)

Über die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf eine ammoniakalische Kupferoxydlösung, von B. VITALI. (*Mem. dell' Acc. delle Scienze di Bologna* [5] 5, 31.)

Mischt man eine ammoniakalische Kupferoxydlösung mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so beobachtet man eine stürmische Sauerstoffentwicklung. Der entwickelte Sauerstoff entspricht nicht etwa der Menge des angewandten Kupfersalzes, sondern ist weit größer, so daß durch stetiges Hinzusetzen von Wasserstoffsuperoxyd die Sauerstoffentwicklung nicht aufhört.

Verf. nimmt zur Erklärung dieser Erscheinung an, daß das Kupferoxydsalz zuerst durch das Wassersuperoxyd zu Kupferoxydulsalz reduziert und daß dieses durch den entwickelten Sauerstoff wieder oxydiert werde, um dann von neuem auf das Wassersuperoxyd einzuwirken.

Die Reaktion kann dazu dienen, Sauerstoff zu bereiten, nicht aber den Gehalt einer Wasserstoffsuperoxydlösung zu bestimmen. Auch das Kupferhydroxyd allein entwickelt aus H_2O_2 Sauerstoff, aber sehr langsam.

Viele andere Verbindungen verhalten sich bei Anwesenheit von Ammoniak wie die Kupfersalze, so die Salze des Eisenoxyduls, des Mangans, Kobalts, Nickels, das Wismut- und das Silbernitrat, die Bleisalze, das Mercuronitrat, das Platinchlorid, das Kaliumbichromat und das Quecksilberoxyd.

Über die Anwendung des Eisenalauns bei der Trennung des Jods von Chlor und Brom, von A. CAVAZZI. (*Mem. dell' Acc. delle Scienze di Bologna* [5] 5, 21.)

Zur quantitativen Trennung des Jods von Chlor und Brom, wenn ersteres als Jodid, die beiden anderen als Chlorid und Bromid vorhanden sind, empfiehlt

Verf. die Anwendung einer Lösung von Eisenaalaun, welche, wenn bei Siedehitze mit der Lösung obiger Salze gemischt wird, das Jod in Freiheit zu setzen vermag. Die anzuwendende Alaunlösung soll 15 g Salz auf 80 ccm Wasser enthalten, wenn aber die Jodidmenge in der zu untersuchenden Mischung kleiner als 0.2 g ist, so empfiehlt es sich, zu der Eisenaalaunlösung 1 g Ammonoxalat hinzuzufügen, sonst werden auch kleine Mengen des Bromids zersetzt. Das Jod wird durch eine Lösung von Natriumarsenit absorbiert, dann als Jodsilber bestimmt. Das Erhitzen der Lösung zum Sieden dauert etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Die Resultate sind sehr gut und die Methode kann empfohlen werden.

Kalorimetrische Versuche über den weissen und gelben Pyrit, von A.

CAVAZZI. (*Mem. della Acc. delle Scienze di Bologna* [1897/98] 2, 205.)

Es ist bekannt, daß das Eisendisulfid in zwei Varietäten vorkommt, welche sich nicht nur durch ihre Farbe, sondern auch durch das spezifische Gewicht, durch die Verschiedenheit der Krystallform und der chemischen Stabilität unterscheiden. Das gelbe Pyrit ist monometrisch und an feuchter Luft beständig, das weisse ist orthorhombisch und wird an feuchter Luft mehr oder weniger leicht in Eisensulfat umgewandelt. Aus diesen Verschiedenheiten hätte man vermuten können, daß auch die Verbrennungswärmen der beiden Pyrite verschieden sein könnten, und Verf. hat deshalb die beiden Pyrite in der kalorimetrischen Bombe von MAHLER verbrannt. Die untersuchten Objekte hatten dieselbe quantitative Zusammensetzung, welche von der der Formel FeS_2 entsprechenden wenig abweicht. Beide Pyrite wurden sehr fein pulverisiert und je 1 g derselben mit 0.15 g Kieselsäure innig gemischt; dies ist unbedingt nötig, um übereinstimmende Resultate zu erhalten. Für jeden Pyrit wurden vier Bestimmungen ausgeführt. Die in allen Fällen erhaltenen Schlacken hatten dasselbe Gewicht und dieselbe quantitative Zusammensetzung, die beobachteten Thermometererhöhungen waren stets dieselben und folglich auch die frei gewordenen Wärmemengen. Die Verschiedenheiten der beiden Pyrite haben folglich keinen Einfluss auf deren Verbrennungswärme.

Über einige Reaktionen der Metallfluoride, Fluosalze und Fluoxysalze

(zwei Mitteilungen), von E. PATERNO und U. ALVISI. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 18 und 24.)

Verf. fanden, daß die Oxalsäure aus den durch freie Flußsäure sauren Lösungen von Kupfer-, Mangan- und Quecksilberfluorid das entsprechende Oxalat fällt. Wenn trockene, gepulverte Fluoride mit konzentrierter Oxalsäurelösung auf Wasserbadtemperatur erhitzt werden, so wird alle Fluorwasserstoffsäure vertrieben, falls die Oxalsäure in Überschuß vorhanden ist; so zum Beispiel mit dem Flußspat, mit dem Magnesiumfluorid und mit den Fluoriden seltener Erden.

Die Weinsäure vermag auch aus Flußspat die Flußsäure vollständig zu verdrängen.

Schweifige Säure fällt aus einer fluorwasserstoffsäuren Lösung von Kupferchlorid die krystallinische, rubinrote Verbindung $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welche von CHEVREUL zuerst beobachtet wurde. Nach der Ausscheidung dieses Salzes enthält die Lösung Kupfersulfat. Die Reaktion entspricht also derjenigen zwischen schwefiger Säure und Kupferacetat (A. ÉTARD).

Die Lösungen von Silberfluorid in Fluorwasserstoffsäure werden durch Arseniate, Chromate und Nitrite gefällt.

In einer zweiten Abhandlung studieren die beiden Verf. das Verhalten einiger komplexer Fluorverbindungen gegen die Oxalsäurelösung. Behandelt man Kaliumfluorhydrat, Kaliumfluorsilikat, Kaliumfluoxyuranat, Kaliumfluoxymolybdat und Kaliumfluoxywolframat mit Oxalsäurelösung auf Wasserbadtemperatur, so scheidet sich beim Erkalten Kaliumquadrioxalat, $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus. Die Fluoride der seltenen Erden verhalten sich analog, so daß man mit Leichtigkeit aus den Fluosilikaten des Cers, Lanthans und Yttriums die entsprechenden Oxalate darstellen kann.

Auch der Kryolith und der Triplit werden durch Oxalsäurelösung zersetzt.

Wie die Oxalsäure verhält sich auch die Weinsäure, aber weniger energisch.

Neue Versuche über die Bildung des roten Quecksilbersulfids auf nassem

Wege, von U. ALVISI. (*Rend. Acc. Lincei* [2] 1898, 97.)

Aus den bis jetzt bekannten Versuchen geht hervor, daß die Bildung des roten Quecksilberoxyds auf nassem Wege nur dann erfolgt, wenn eine Quecksilberverbindung mit einer alkalisch reagierenden Schwefelverbindung in Berührung kommt. Verf. hat unter denselben Umständen die Verbindungen $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$, $\text{HgCl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})$, $\text{HgCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ und HgCl in gelbem Schwefelammonium suspendiert und beobachtet, daß die erste Verbindung sofort, die zweite etwas langsamer, die dritte noch langsamer und die vierte am langsamsten in rotes Quecksilbersulfid verwandelt wird. Äthylmercaptid liefert aber auch in neutraler wie in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff saures Quecksilberoxyd, indem Äthylmercaptan in Freiheit gesetzt wird.

Über die Reaktion zwischen Phosphor und Salpetersäure, von C. MONTE-

MARTINI. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 397.)

PERSONNE und MAUMENÉ haben unabhängig voneinander gezeigt, daß bei Einwirkung der Salpetersäure auf Phosphor Ammoniak gebildet wird. Die Versuche des Verf. hatten den Zweck, diese Bildung zu bestätigen und sollten außerdem zeigen, wie dieselbe von der Konzentration abhängt. Verfasser hat vier Säurekonzentrationen untersucht (68, 28.3, 17.3 und 2.40 %), von welchen die schwächste zu keinem Ergebnisse geführt hat, da der Phosphor selbst nach 6 Monaten kaum angegriffen war. Der Phosphor wird bei stärkerer Säurekonzentration leichter angegriffen als bei schwächerer; der Verlauf der Reaktion ist aber auch unter gleichen Verhältnissen nicht immer gleichartig. Die höchste Ammoniakbildung wurde mit der Säure von der Konzentration 28.3 % erhalten, die kleinste dagegen mit der konzentrierten Säure.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

Vollständiger Abriss
der
Anorganischen Chemie.

Von
Dr. Vincenz Wachter.

1897. *M* 2.—.

Elemente der Experimentalchemie.

Geordnet nach den Grundsätzen von Prof. Dr. Rud. Arendt.

Herausgegeben von

J. F. Herding und O. Hahn.

1898. *M* 1.—.

Technik der Experimentalchemie.

Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente für Lehrer und Studierende sowie zum Selbstunterricht.

Von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Zweite, umgearbeitete Auflage.

Ein Band mit 780 Abbildungen und einer Figurentafel.

1892. Preis *M* 20.—, gebunden *M* 22.50.

Grundzüge der Chemie und Mineralogie.

Methodisch bearbeitet

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Mit 271 in den Text eingeschalteten Abbildungen u. einer Buntdrucktafel.

Sechste, vermehrte und verbesserte Auflage.

1897. *M* 3.—.

**Leitfaden für den Unterricht
in der Chemie u. Mineralogie.**

Methodisch bearbeitet von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Siebente, verbesserte und vermehrte Auflage.

Mit 115 Abbildungen im Text und einer Buntdrucktafel.

1898. *M* 1.—.

Im Verlage von **Friedrich Brandstetter** in **Leipzig** erschien soeben:

Franz von Kobell's

Lehrbuch der Mineralogie

in leichtfaßlicher Darstellung.

6. Auflage,

[66

mit besonderer Rücksicht auf das Vorkommen der Mineralien, ihre technische Verwendung,
sowie auf das Ausbringen der Metalle u.

völlig neu bearbeitet.

von
A. Heßcke und E. Weisschenk.

Mit 301 Abbildungen im Text.

21 $\frac{3}{4}$ Bogen gr. 8. Brosch. 6 M., in Leinen geb. 6,65 M.

Die großen Fortschritte, welche die Mineralogie seit dem Erscheinen der 5. Auflage von **Franz von Kobell's** Lehrbuch gemacht hat, bedingten eine vollständig neue Gruppierung des Stoffes, welche nun in der vorliegenden 6. Auflage zur Ausführung gelangt ist. Das folgerichtige mit großem Fleiße neubearbeitete Lehrbuch darf daher von neuem ein allseitig lebhaftes Interesse in Anspruch nehmen.

Dr. Heinr. König & Co.

Leipzig-Plagwitz

Chemische Fabrik

empfehlen als Specialität:

Chemisch reine organische und anorganische Präparate

und übernehmen auf Wunsch

die Darstellung neuer Präparate.

Complete Einrichtung ganzer Laboratorien.

Alleinige Vertreter für die Vereinigten Staaten:

Richards & Co. Limited, New York und Chicago,

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg, Hohe Bleichen 34.**

Spezielle Methoden der Analyse. Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie. Von **G. Krämer**. Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage. Mit 36 Abbildungen im Text. 1893. M. 3.⁵⁰

Physikalisch-chemische Methoden von **Dr. J. Traube**, Privatdocent an d. technischen Hochschule zu Berlin. 27 Abbildungen im Text. 1893. M. 5.—.

Die Chemie im täglichen Leben. Gemeinverständliche Vorträge. Von **Dr. Lassar-Cohn** (Königsberg). Drit. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 21 Abbildungen. 1898. Gebunden M. 4.—.

Lehrbuch der Chemie und chemischen Technologie für Re. Gymnasien Ober-Real- und Gewerbeschulen. Zugleich ein Leitfaden bei Vorlesungen und beim Selbststudium von **Dr. Otto Haunschncht**. Mit 86 Figuren im Text. 1893. M. 4.50.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

MAY 12 1899

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARK-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDRICH-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-
Göttingen, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS
ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover,
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,
A. WERNER-Zürich, CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**
in Zürich in Clausthal.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

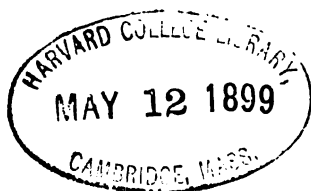
Ausgegeben am 25. April 1899. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von
verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Hefes M. 3.—.

Inhalt

	Seite
J. M. van Bemmelen, Die Absorption. IV. Abhandlung. Mit 3 Figuren im Text	185.
Louis Cleveland Jones, Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Borsäure	212
John T. Norton jr., Der Einfluß der Salzsäure bei der Titration mit Natriumthiosulfat, mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der selenigen Säure	221
M. Vêzes, Die Verflüchtigung des Osmiums im Luft- oder Sauerstoffstrom	230
O. N. Heidenreich, Über die Bestimmung des Schwefels in Kies bei Gegenwart von Eisen	233
M. C. Harding, Das Verhältnis einiger Salzlösungen gegen eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds	285
R. Dietz, Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums. Mit 2 Figuren im Text	240
Referate	264
Italienische Referate	276
Bücherschau	280

Alphabetisches Inhaltsverzeichnis der Referate und der Bücherschau.

- | | |
|---|--|
| <p>A begg, R., Über das elektrische Leitvermögen reiner Substanzen 265.</p> <p>Antony, U. und Lucchesi, A., Einwirkung des Schwefligsäureanhydrids auf Ruthensulfat 277.</p> <p>Antony, U. und Gigli, G., Über die hydrolytische Zersetzung des Wismutnitrats 278.</p> <p>Antony, U. und Mondolfo, G. H., Über die Methode von „Reynoso“ zur Analyse der Phosphate 278.</p> <p>Bach, A., Das Formaldoxim als Reagens zum Nachweis der Gegenwart geringer Spuren Kupfer 278.</p> <p>Bailey, T. L., Die elektrolytische Darstellung von Chlor und Alkali nach dem Verfahren von Hargreaves-Bird 267.</p> <p>Bancroft, W. D., Bemerkung über die Überführungszahl des Wasserstoffs 267.</p> <p>Baubigny, H., Allgemeine Methode zur Trennung von Chlor, Brom und Jod, welche in ihren Silbersalzen gemischt vorliegen 267.</p> <p>Baugé, C., Über ein neues Chromoxydhydrat 275.</p> <p>Berthelot, M., Chemische Einwirkungen der dunklen, elektrischen Entladung 266.</p> | <p>Berthelot, M., Über die Gegenwart und Bestimmung des Chlors in den Pflanzen 267.</p> <p>— Über die Bestimmung des Phosphors und des Schwefels in den Pflanzen und deren Aschen 272.</p> <p>Bonavia, L., s. Longi, A.</p> <p>Boudouard, G., Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metalloxyden 273.</p> <p>Boudouard, O., Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Eisenoxyd 273.</p> <p>Bradley und Jacobs, Darstellung von Phosphor 272.</p> <p>Brandt, L., Über eine Fehlerquelle bei der Stickstoffbestimmung im Chilisalpeter nach E. Ulsch 269</p> <p>Brearley, H., Über die Analyse von Molybdänverbindungen 275.</p> <p>— Zur Bestimmung des Wolframs 275.</p> <p>Bryant, E. G., Verdrängung von Metallen durch Magnesium 273.</p> <p>Carnot, A. und Goutal, Untersuchungen über den chemischen Zustand der in Hüttenprodukten enthaltenen verschiedenen Elemente 275.</p> <p>Chalmot, C. de, Siliciumeisen mit hohem Siliciumgehalt, seine Eigenschaften, Herstellung und Anwendbarkeit 275.</p> |
|---|--|



Die Absorption.

IV. Abhandlung.

Die Isotherme des kolloidalen Eisenoxyds bei 15°.

Von

J. M. VAN BEMMELLEN.

Mit 3 Figuren im Text.

Inhalt: I. Einleitung S. 185. II. Entwässerung S. 187. III. Wiederwässerung S. 192. IV. Wiederentwässerung S. 193. V. Einfluß der Modifikationen S. 195. VI. Modifikationen bei der Entwässerung S. 196. VII. Modifikationen durch die Zeit und durch das Verbleiben unter Wasser S. 197. VIII. Zusammensetzung an der Zimmerluft S. 200. IX. Einfluß der Temperatur S. 204. X. Chemisches Hydrat von Fe_2O_3 S. 205. XI. Zusammenfassung S. 206.

I. Einleitung.

Herr W. SPRING teilte vor kurzem mit,¹ daß er ein Hydrat von Fe_2O_3 bereitet hat, „*d'une composition définie*“. Er erhielt es aus einer verdünnten, wässerigen Lösung von Fe_2Cl_6 mit Ammoniak und ließ es nach Auswaschen mit Wasser an der Luft trocken werden. Nach $2\frac{1}{2}$ Monaten war das Gewicht konstant geworden und blieb es noch weitere 5 Monate.

Die Zusammensetzung entsprach der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Jedoch verlor es in 8 Tagen über Schwefelsäure so viel Wasser, daß die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.78\text{H}_2\text{O}$ war.

Aus der Bereitungsweise folgt, daß die Substanz ein Hydrogel von Fe_2O_3 war, der mit dem Wasserdampf der Luft ins Gleichgewicht getreten war. Die Meinung also, daß hier ein bestimmtes chemisches Hydrat vorliegt, ist mit den Eigenschaften der Kolloiden

¹ *Rec. trav. chim. Pays-Bas Belg.* (1898) 17, 222.

Z. anorg. Chem. XX.

(im Falle des Hydrogels) unvereinbar. Die kolloidale Verbindung der zwei Komponenten Fe_2O_3 und H_2O ist keine chemische Verbindung nach einfachen Proportionen und mit bestimmter Dampfspannung, sondern eine Absorptionsverbindung, deren Zusammensetzung kontinuierlich abhängig ist, 1. von der Temperatur, 2. von der Konzentration der Gasphase (in diesem Falle von der Wasserdampfspannung), 3. von dem Molarbau des Kolloids, der wieder von der Bereitung, dem Alter u. s. w. abhängig ist, und sich kontinuierlich modifizieren kann.¹

In 2 früheren Publikationen² teilte ich einige Bestimmungen des Wassergehalts des Hydrogels von Fe_2O_3 mit: nämlich in gesättigtem Wasserdampf, in der Zimmerluft und im trockenen Raum.³ Ich erhielt damals für die Zusammensetzung:

Bei 15°	An der Zimmerluft Mol. H_2O	Im trockenen Raum Mol. H_2O
I. In einem Präparat aus einer chemisch. Fabrik (mit ± 6 Mol. H_2O)	4.3 nach 4 Monaten ± 4.0 nach längerer Zeit	1.6
I. Dieselbe Substanz, 6 J. älter geworden	—	1.0 ^a
II. In einer von mir bereiteten Substanz, frisch in Arbeit genommen	4.4 4.2 nach 2 Monaten	± 2.0 1.4 ^a nach 2 Mon.
III. Dieselbe, ausgefroren	4.8 nach 1 Monat	± 2.0 1.5 nach 2 Mon.

Ich erhielt also Zahlen zwischen 4.8 und 4.0. Da nach meiner Ansicht diese Zahl von 4 Mol., welche der Verbindung den Charakter eines chemischen Hydrats zu verleihen scheint, nur eine zufällige sein kann, so fand ich darin Anleitung, um die ganze Isotherme zu bestimmen und meine Ansicht aufs neue experimentell zu beweisen.

Ich bereitete dafür den Hydrogel wieder aus einer verdünnten Lösung von Fe_2Cl_6 (1 Th. Fe_2O_3 auf 66 Th. Wasser) mit Ammoniak, wusch so schnell wie möglich unter Dekantation aus.

¹ Wie ich das früher ausführlich dargestellt habe in *Archiv Neerlandaises* (1880) 15, 321; *Recueil* (1888) 7, 37—69; *Z. anorg. Chem.* (1898) 18, 23.

² „Sur le colloïde de l'oxyde ferrique“ (*Recueil* (1888) 7, 106—114. — „Über das amorphe wasserhaltige Eisenoxyd und das kristallinische Eisenoxhydroxyd“ (*Journ. pr. Chem.* [1892] 46, 497

³ Der Druck betrug ungefähr $\frac{1}{2}$ Atmosphäre.

presste denselben zwischen porösen Platten¹ und nahm die Substanz gleich in Arbeit. Sie enthielt noch 20—22 Mol. Wasser. Ich bezeichne sie im folgenden als IV frisch.¹

Auch bestimmte ich die Isothermen bei 15° der Substanz I (von 1880), die jetzt 16 Jahre älter geworden war, (ich bezeichne sie im folgenden als I 16 Jahre), und schliesslich einer Substanz, die 1891 bereitet und jetzt 7 Jahre unter Wasser gestanden hatte, um den Einfluss der Modifikation durch das Alter und durch die Berührung mit Wasser zu untersuchen (Substanz V 7 J. u. W.).

Die Bestimmung der Dampfspannungen geschah auf dieselbe Weise wie früher bei der Kieselsäure.²

Die Isothermen (p. c.)³ der Entwässerung ($A\downarrow$), Wiederwässerung ($Z\uparrow$) und Wiederentwässerung ($Z\downarrow$) sind auf dieselbe Weise graphisch dargestellt auf Fig. 1—3 und die benutzten Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie früher⁴ bei der Kieselsäure.

II. Entwässerung.

Dieselbe wurde bestimmt unter 14 Dampfspannungen zwischen 12³ und 0° mm (die Punkte < auf der Kurve A auf Fig. 1).⁵ Wie zu erwarten, wurde bleibendes Gleichgewicht nur nach längerer Zeit erhalten. Erst findet der Wasserverlust mit abnehmender Geschwindigkeit⁶ statt (siehe Tabelle I), wie ich dies bei Absorptionsverbindungen immer beobachtet habe. Wenn der tägliche Verlust gering geworden ist, wird er unregelmässig abnehmend, bisweilen konstant oder null, und bisweilen wieder zunehmend. Nach einigen Monaten ist der Wassergehalt annähernd konstant geworden, wenig-

¹ Die verschiedenen Versuchsproben von IV sind mit IV 1 bis IV 11 bezeichnet.

² *Z. anorg. Chem.* **13**, 315.

³ p = Dampfspannung. c = Wassergehalt des Gels.

⁴ 1. Abhandlung *Z. anorg. Chem.* **13**, 241—242.

⁵ Der erste Teil der Kurve A, bei der Dampfspannung 12.2—11 mm (Gehalt 11H₂O bis 7.6H₂O), ist auf Fig. 1 unten rechts abgesondert gezeichnet, weil die Figur zu lang geworden wäre.

⁶ Dies wird erläutert durch Tabelle I, wo der Wasserverlust von IV 3. der über Schwefelsäure von 10° mm stand, nach jeder Wägung während 6 Monaten verzeichnet ist. Erst wurde täglich, später nach mehreren Tagen, dann nach einer Woche, schliesslich nach einem Monat gewogen. Die Verluste sind jedoch alle auf einen Tag berechnet, um den Gang übersichtlich zu machen. Die Proben IV (frisch) 1, 2, 4, 5, 6, 8, welche resp. bei 12³, 11⁶, 9¹, 7², 4³, 0 mm entwässert wurden, zeigten einen ganz ähnlichen Gang.

stens unter Dampfspannungen geringer als 11 mm, wie die folgende Tabelle anweist:

Versuchs- substanz IV (frisch)	Unter einer Dampfspannung von		Verlust annähernd = 0 nach	Gewichtskonstanz beobachtet während
Nr. 1	12 ^o mm		noch nicht ganz nach 7 1/2 Monaten	—
„ 2	11 ^o mm		noch nicht ganz nach 7 1/2 Monaten	—
„ 3	10 ^o mm		4 Monate	Verlust < 0.07 H ₂ O in 3 1/2 Monaten
„ 4	9 ^o mm		3 1/2 Monate	3 Monate
„ 5	7 ^o mm		3 Monate	Noch ein geringer Verlust in 3 1/2 Mon.
„ 6	4 ^o mm .		noch nicht ganz nach 1 Monat*	—
„ 9 u. 10	0 ^o mm	Nach schnellster Entwässerung	7 Tage	2 Monaten
„ 6, 7 u. 8	0 ^o mm	Nach langsamer Entwässerung	1 Monat	2 Monaten

* Dieser Versuch ist nicht länger fortgesetzt worden. Dies Versuche 1 bis 5 werden fortgesetzt.

Durch die erstgenannten Punkte, wo der Verlust gering und nicht mehr regelmäßig abnehmend geworden ist, ist die Kurve $A \downarrow$ gezogen, und die Kurve $A_1 \downarrow$ durch die Punkte, wo der Verlust annähernd Null geworden ist. Auch sind die Punkte verzeichnet, die nach 1/2, 1, 2, 3, 5, 6 Monaten erreicht waren (Fig. 1).¹

Damit ist es bewiesen, daß der Wassergehalt kontinuierlich mit der Dampfspannung abnimmt, wie bei allen Gels, und daß es nur zufällig ist, wenn die Zusammensetzung bei einer gewissen Dampfspannung eine ganze Molekularzahl H₂O anweist. Auf die Zusammensetzung in der Zimmerluft, dessen Wasserdampfspannung von wechselnder Größe ist, komme ich unten zurück.

Der aus einer verdünnten Flüssigkeit ausgeschiedene Gel des Eisenoxyds enthält eine bedeutende Menge Wasser:

¹ Sie sind in der Figur durch eine gerade Linie verbunden.

	Auf 1 Mol. Fe_2O_3 Mol. H_2O	Auf 1 Teil Fe_2O_3 Teile Wasser
Auf ein Filtrum oder Kolatorium angetropft .	± 180	20
Zwischen zwei porösen Platten ausgepresst bei wässerigem Druck	22—18	2.5—2
Bei 12° mm Dampfspannung	11—9*	1.2 ⁶ —1
Bei 11° mm Dampfspannung	8—7*	0.9—0.8
Zwischen Filtrierpapier wiederholt ausgepresst .	7—6	0.8—0.6 ⁶
Ausgefroren und zwischen Filtrierpapier wieder- holt ausgepresst	± 7	0.8
Bei 10° mm Dampfspannung	6.6—5.6*	5.5 ⁶
Bei 9° mm Dampfspannung	5.1—4.5*	

* D. h. abnehmend in 6 Monaten unter dieser Dampfspannung.

Es ist merkwürdig, daß man durch Auspressen mit Filtrierpapier ein Teil Wasser entfernen kann, welcher unter 12° mm Dampfspannung nicht verdampft, sondern im Gel absorbiert bleibt. Je nachdem die Menge Wasser abnimmt, kann das Wasser nur unter steigendem Druck ausgepresst werden. Die letzten Wassermoleküle können nicht mehr ausgepresst werden. SPRING hat einen auf dieselbe Weise bereiteten Hydrogel mit $4\text{H}_2\text{O}$ unter einem Druck von 7000 Atm. gepresst, ohne daß er dadurch Wasser verlor.

Der Übergang des im Gelgewebe eingeschlossenen Wassers (L_1^{fl}) zu dem im Gelgewebe (L_1^{kol}) absorbierten Wasser muß ein ganz allmählicher sein;¹ denn das eingeschlossene Wasser ist, wie sich hier ergibt, ebenso, wenn auch viel schwächer, festgehalten (angezogen). Wir haben leider noch keine Ausdrücke zur Unterscheidung. Vorläufig konnten wir die Wörter: eingeschlossenes Imbibitionswasser, und absorbiertes Imbibitionswasser, anwenden.

Im Vergleich mit den Hydrogels des Kupferoxyds und der Kieselsäure hält der Hydrogel des Eisenoxyds (aus verdünnter Ferri-lösung abgeschieden) das Wasser noch stärker absorbiert als diese. Ich gebe in der folgenden Tabelle die Zahlen für 3 Dampfspannungen.

¹ Siehe über die Bildung, die Struktur des Gels u. s. w. II. Abhandlung, S. 20, 21, und I. Abhandlung, S. 236 und 304—306.

Bei 15°.

Hydrogel von		Dampfspannung 12 ⁷ mm	Dampfspannung 9 mm	Dampfspannung 0 mm
		Mol. H ₂ O	Mol. H ₂ O	Mol. H ₂ O
Frisch bereitet	Fe ₂ O ₃	± 9 ¹ / ₂	± 4.5	1.5
	CuO	± 7	1.8	1.1
	SiO ₂	± 6	2.5	0.3

Wie bei dem Hydrogel von CuO und SiO₂, so nimmt der Wassergehalt auf den ersten Teil der Entwässerungskurve ($A\downarrow$) des Hydrogels von Fe₂O₃ zwischen 12⁷ und 10⁶ mm viel stärker ab als die Dampfspannung. Zwischen 10⁶ und 9⁶ wird die Abnahme allmählich weniger stark, so daß die Kurve konvex wird.¹ Von 9⁶ mm ab nimmt die Kurve einen fast geraden Verlauf, so daß Wassergehalt und Dampfspannung gleichmäßig abnehmen. Von etwa 5—4 mm ab, bei einem Gehalt von $\pm 3.5\text{H}_2\text{O}$, scheint es jedoch, als ob die Kurve ihre Richtung etwas änderte und schwach konkav würde. Die Kraft, womit das Wasser im Gel absorbiert ist, nimmt regelmäßig zu, je nachdem die Menge Wasser abnimmt (denn die Dampfspannung des Gels nimmt regelmäßig ab); nur scheint bei den letzten Mengen Wasser, welche bei der Entwässerung (bei 15°) verdampfen, der Gehalt wieder etwas stärker abzunehmen als die Dampfspannung.

Ein Umschlagspunkt *O*, wie bei der Kieselsäure, wo eine neue Koagulierung stattfindet, und die Kurve eine mehr horizontale Richtung annimmt,² thut sich beim Eisenoxyd nicht hervor. Jedoch besteht ein gewissermaßen ähnlicher Punkt auf der Kurve, und kommt dieser später bei der Wiederwässerung deutlich zum Vorschein (siehe unten).

Der Punkt *O* bei der Entwässerung der Kieselsäure ist nämlich auch der Punkt, von welchem aus die Umkehrbarkeit des Prozesses anfängt (Entwässerung, Wiederwässerung, Wiederentwässerung). Nun ist ein solcher Punkt auf der Entwässerungskurve des Eisenoxydhydro-

¹ Man vergleiche die Form der Entwässerungskurve des Hydrogels von CuO (*Z. anorg. Chem.* [1893] 5, 471 [Fig. 1]), des Hydrogels von SiO₂ (*Z. anorg. Chem.* [1897] 13, 336—340 [Fig. 1—5]), mit der Kurve von Eisenoxyd auf Fig. 1.

² Das Absorptionsvermögen hat bei der Kieselsäure in *O* abgenommen, denn bei der weiteren Entwässerung nimmt der Gehalt viel stärker ab als die Dampfspannung zwischen den Punkten *O* und *O*₁.

gels anzuweisen. Er liegt bei $\pm 3.5\text{H}_2\text{O}$ und einer Dampfspannung von 5—4 mm.

Wenn man von irgend einem Punkte der Kurve $A\downarrow$ wieder zur Wiederwässerung schreitet (durch Aussetzen des Gels an höhere Dampfspannungen bis zum gesättigten Dampf), so wird nur $0.1 - 0.2\text{H}_2\text{O}$ zurück absorbiert, solange man diesen Punkt O noch nicht erreicht hat. An diesem Punkt vorbei führt die Wiederwässerung immer wieder zu $\pm 3.6^5\text{H}_2\text{O}$. —

Der Entwässerungsprozess ist also von diesem Punkte O an umkehrbar. Die folgende Tabelle und die Fig. 1 machen es anschaulich. Die Wiederwässerungskurven $A\uparrow$, die von a, b, c, d ausgehen, sind in Fig. 1 mit den darauf bestimmten Punkten gezeichnet. Zwischen d und e liegt der Punkt O .

Punkt auf der Kurve $A\downarrow$	Wiederwässerung		
	Initialer Gehalt	Gehalt im gesättigten Wasserdampf	Absorbiert
	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O
a	6.5	± 6.7	± 0.2
b	6.0	$\pm 6.1^6$	± 0.15
c	4.5	± 4.7	± 0.2
d	4.0^7	$\pm 4.1^7$	± 0.1
e	3.1	± 3.6	± 0.5
O_0	1.5	± 3.6	± 2.1

Also quillt der Gel nicht wieder im Wasser auf; sondern das Vermögen, das verdampfte Wasser zurück zu absorbieren, geht bei der Entwässerung so gut wie verloren, solange der Gehalt von $\pm 3.5\text{H}_2\text{O}$ noch nicht erreicht ist. Die letzte Menge Wasser von $\pm 2\text{H}_2\text{O}$, welche noch bei weiterer Entwässerung verdampft (bei 15°), kann wieder zurück absorbiert werden unter höheren Dampfspannungen. Jedoch tritt dabei eine Hysteresis auf, wie unten beschrieben wird.

Es fragt sich, ob hier (in O) der Übergang liegt von schwächer gebundenem Wasser L_3^a (das im Gewebe eingeschlossene Wasser oder eingeschlossene Imbibitionswasser) zu dem in L_1^{kol} absorbierten Wasser (absorbiertes Imbibitionswasser). Wenn diese Ansicht richtig ist, so ist dieser Übergang jedoch ein allmählicher, wie sich aus der Form der Kurve ergibt.

Es war die Frage, ob der Gel bei der Entwässerung zwischen O und O_0 Hohlräume bekommt und darin Luft (im allgemeinen Gase)

verdichtet, welche beim Untertauchen in Wasser in Blasen entweicht, wie ich bei der Kieselsäure gefunden habe.¹ Der frische Gel IV, bis O_0 entwässert, zeigte allerdings unter dem Mikroskope die Erscheinung, aber sehr schwach, und nur in dem Fall deutlich, wenn ein Aggregat von kleinen Parzellen auf dem Objektglase des Mikroskops vorlag. Der Zweifel entstand also, ob diese wenigen Luftblasen wohl aus dem Gelgewebe und nicht aus den Zwischenräumen der an einander haftenden Parzellen herrührten. Jedoch die Erscheinung wurde beim Gel V 7 J. W. (ebenso bis O_0 entwässert) unzweideutig beobachtet. Ihre Gelsubstanz bestand aus dünnen, durchsichtigen Stückchen. Sobald zufließendes Wasser diese getränkt hatte, kamen an sehr vielen Stellen auf der Oberfläche und an den Rändern kleinere und größere Luftblasen hervor, ganz wie bei der Kieselsäure, jedoch bei weitem nicht so zahlreich. Ihr Gesamtvolumen schätze ich nicht so groß wie das Gelvolum.

Der Gel I (16 J.) dagegen zeigte die Erscheinung der Hohlräume gar nicht.

III. Die Kurve der Wiederwässerung $Z\uparrow$.

Die Wiederwässerung von Punkten der Kurve $A\downarrow$ aus ist schon oben behandelt. Die Wiederwässerung vom Endpunkte O_0 der Kurve $A\uparrow$ aus giebt die Endkurve $Z\uparrow$. Sie ist bestimmt worden sowohl für den frischen Hydrogel IV Nr. 9, der durch Aussetzung an Schwefelsäure am schnellsten (7 Tagen) entwässert war, als für 2 Proben, die langsam entwässert waren.

Die Endkurven $Z\uparrow$ sind dargestellt:

In Fig. 1 IV Nr. 4, nachdem der Gel nach einander entwässert war, bei 9, 7 und 2 mm Dampfspannung.

In Fig. 2 von IV Nr. 7, nachdem er nach einander bei 8, 6, 1.9, 0.8, 0.0 mm Dampfspannung entwässert war.

In Fig. 3 von IV Nr. 9, nachdem er in 7 Tagen über starke Schwefelsäure entwässert war.

Die Kurve $Z\uparrow$ ist derjenigen der Kieselsäure und des Kupferoxyds ähnlich. Sie besteht gleichfalls aus 3 Zweigen, $Z\alpha$, $Z\beta$, $Z\gamma$, mit den Punkten O_0 , O_1 , O_2 , O_3 , doch zeichnen sich diese Punkte weniger scharf als bei der Kieselsäure aus. Erst (bei Zweig $Z\alpha\uparrow$) fällt die Kurve fast zusammen mit $A\downarrow$, aber bei O_1 (Dampfspannung

¹ III. Abhandlung S. 14.

ungefähr 4 mm) entfernt sie sich mehr und mehr davon, so daß bei derselben Dampfspannung ein kleinerer Wassergehalt erhalten wird (Zweig $Z\beta\uparrow$). In O_2 (ungefähr 8—9 mm Dampfspannung) ist der Gehalt von 3.4—3.5H₂O wieder erreicht; es fängt dann der Zweig $Z\gamma\uparrow$ an, und in O_3 (gesättigter Dampfspannung) ist der Gehalt nur bis 3.6—3.7 gestiegen.

Das Gleichgewicht wird bei allen Dampfspannungen in kurzer Zeit, innerhalb 1—2 Tagen, erreicht.

IV. Die Kurve der Wiederentwässerung.

Diese Kurve $Z\gamma\downarrow$ ist ebenso derjenigen der Kieselsäure ähnlich. Von O_3 nach O_2 fällt sie fast mit $Z\gamma\uparrow$ zusammen, und entfernt sich dann davon, bis sie O erreicht.

Und hier kommt nun der Punkt deutlich zum Vorschein, von dem oben die Rede gewesen ist (S. 190), ebenso wie bei der Kieselsäure. Er liegt bei einem Gehalt von ± 3.4 H₂O und einer Dampfspannung zwischen 4.6 und 4.3 mm (siehe Fig. 1, 2, 3). Von da aus ist der Prozeß der Entwässerung umkehrbar, mit derselben Erscheinung der Hysteresis. Indem nun auf jedem Punkt von $Z\gamma\downarrow$, ebenso wie bei der Kieselsäure, das Gleichgewicht innerhalb 1—2 Tagen erreicht wird, so wird das Gleichgewicht auf einem Punkt der Kurve zwischen O und O_1 nur nach längerer Zeit erreicht,

	Fig. 2 IV Nr. 7	Fig. 1 IV Nr. 4	Fig. 3 IV Nr. 9	IV Nr. 7	IV Nr. 4	IV Nr. 9
Dampfspannung mm	Gleichgewichtsgehalt auf $Z\downarrow$ Mol. H ₂ O			Zeit, innerhalb welcher Gleichgewicht entstand Tage		
6 ³	3.55	3.44	3.46	2	1	1
5 ³	3.45	3.38	3.45	1	1	1
4 ⁰	3.36	—	3.40	1	—	1 ¹ / ₂
4 ⁶	3.31	—	3.37	2	—	5
4 ³	3.0	2.85	2.77	26*	7	7
2 ⁰	2.58	2.54	2.52	7	2	} 6
1 ⁰	2.29	2.24	2.23	3	2	
0.8	—	1.93	1.9	2	3	
0.0	1.52—1.38	1.49—1.39	1.48	3—17	6—12	14

* Kleine Beschleunigungen und Verzögerungen traten in diesem Zeitverlauf auf. Bei einem wiederholten Versuch kam erst nach 36 Tagen Stillstand, und wurde der Gehalt 2.88H₂O erhalten.

z. B. bei IV Nr. 7 erst nach einem Monat. Dabei nimmt der Gehalt bedeutend ab, so daß die Kurve fast horizontal wird (wie bei der Kieselsäure). Die vorstehende Tabelle und die Figg. 2 und 3 machen das alles anschaulich.

Bei einer Dampfspannung von fast 4.6 mm wird also der Punkt O und bei der Dampfspannung von ± 4.3 mm wird der Punkt O_1 erreicht. Im Punkte O_1 müßte nun $Z\downarrow$ wieder mit $Z\uparrow$ zusammen, fallen, und also $Za\downarrow = Za\uparrow$ sein. Jedoch das ergab sich nur bei IV Nr. 9 (siehe Fig. 3), und nur annähernd bei Nr. 4 und Nr. 7, wie Figg. 1 und 2 ausweisen. Das letzte scheint mir wohl der allgemeinste Fall bei den Kolloiden zu sein.

Die Hysteresis, die bei der Kieselsäure zuerst beobachtet ist, fehlt also auch bei dem Hydrogel von Fe_2O_3 nicht.

Die Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ sind also nicht umkehrbar, namentlich in den Zweigen $Za\beta\downarrow$ und $Z\beta\uparrow$, sie sind nur in einer Richtung zu durchlaufen, nämlich in der Richtung der Pfeilchen. Es hat bei der langsamen Entwässerung zwischen O und O_1 (auf $Za\beta\downarrow$) eine Abschwächung des Absorptionsvermögens statt, die bei der Wiederwässerung nachwirkt. Es hat dagegen bei der Wiederwässerung unter den höheren Dampfspannungen auf $Z\beta\uparrow$ eine Verstärkung des Absorptionsvermögens statt, die auf der Wiederwässerungskurve nachwirkt, so daß der Punkt O von neuem erreicht wird.

Der Punkt O entspricht also dem Umschlagspunkt der Kieselsäure, obgleich die Änderung sich nicht auswendig verrät. Er hat dieselbe Bedeutung, daß von diesem Punkt an die Entwässerung und Wiederwässerung auf dem oben beschriebenen Umwege umkehrbar ist, das heißt, daß der Gel immer soviel Wasser wieder aufnehmen kann, als er nach Erreichung dieses Punktes bei der weiteren Entwässerung verloren hat, und noch $\pm 0.2H_2O$ dazu.¹

Aus diesem Verhalten folgt, daß die Kurven, welche ich bei der Kieselsäure Zwischenkurven \downarrow und \uparrow genannt habe, in der Figur OO_1O_2O auch hier zu verwirklichen sind. Von jedem Punkt zwischen O und O_1 muß bei Wiederwässerung eine Kurve \uparrow entstehen, die in der Richtung des Punktes O_2 läuft. Von jedem Punkte auf der Kurve $Z\uparrow$ aus, zwischen O_1 und O_2 muß durch Wiederentwässerung eine Kurve \downarrow entstehen, die in einem Punkte

¹ D. h. wenn sein Gehalt gefallen ist unter 3.4—3.3 bis zu 1.5—1.3, dann kann er sich immer wiederwässern bis zu ± 3.6 unter gesättigter Dampfspannung.

von $Z\downarrow$, zwischen O und O_1 auskommt. Drei solcher Kurven, zwei der Wiederwässerung ($a\ b$), eine der Wiederentwässerung ($b\ c$), sind bestimmt worden und in Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt.¹ Das Gleichgewicht wurde auf diesen Zwischenkurven immer innerhalb 2—3 Tagen erreicht; für jede dieser kleinen Kurven wurden 4 oder 6 (in den Figuren 2 und 3 angegebenen) Punkte bestimmt, bei Dampfspannungen zwischen 4² und 7.2 mm.

V. Einfluss der Modifikation.

Die Hydrogels 1. aus verschiedenen kolloidalen, wässerigen Lösungen (Hydrosols) von Fe_2O_3 , entweder nach GRAHAM, oder nach PEAN DE ST. GILLES, oder nach GRIMAUZ bereitet, 2. aus konzentrierten oder verdünnten wässerigen Lösungen von Ferrisalzen durch ein Alkali bei verschiedenen Temperaturen niedergeschlagen — alle diese Hydrogels besitzen verschiedene Zusammensetzung, und zeigen in ihren Eigenschaften (Dichte, Löslichkeit u. s. w.) kleine Differenzen. Ausserdem erleiden sie Modifikationen durch die Zeit, die Temperatur, wenn sie unter Wasser verbleiben, mit Wasser erhitzt werden u. s. w. Bei dem durch Koagulation aus einem Hydrosol entstandenen Gel beobachtete BERTHELOT, daß er eine Reihe von Umsetzungen erleidet — Wasserverlust und Verdichtung — welche von Wärmeentwicklung begleitet sind, die sich ins Unendliche fortsetzen.

Bei diesen Modifikationen nimmt nebst dem Absorptionsvermögen auch die Löslichkeit in Säuren ab.

Auch das gelbe, wasserhaltige Eisenoxyd, nach den Methoden von PHILIPS, MUCK oder TOMMASI bereitet, ist eine amorphe Substanz. Obgleich sie vom Anfang ab im dichteren Zustande ist als die obigen Hydrogels, muß sie jedoch diesen zugezählt werden. Sie bindet das Wasser etwas stärker als der braunrote Gel und erleidet auch allerhand Modifikationen.

Die Bestimmungen des Wassergehaltes der auf verschiedene Weise bereiteten und modifizierten Substanzen haben nach verschiedenen Untersuchern (DAVIES, LEFORT, PEAN DE ST. GILLES, WITTSTEIN, SCHAFFNER, MUCK, TOMMASI u. s. w.), keinen anderen Wert, als daß sie vorbeigehenden und zufälligen Zuständen des Kolloids entsprechen.²

¹ In Figg. 2 und 3 sind die Abscissen (Wassergehalt in Molekülen) doppelt so groß genommen als auf Fig. 1. Dadurch kommen die Zwischenkurven deutlicher hervor.

² Siehe die mehr ausführliche Betrachtung in *Recueil* (1888) 7, 106—114.

VII. Modifikation durch die Zeit und durch Verbleiben unter Wasser.

Die Untersuchung der Substanz I, die jetzt 16 Jahre älter geworden war, zeigte ein weiteres Zurückgehen des Absorptionsvermögens an.

	I (in 1882) Mol. H ₂ O	I 6 Jahre älter (1888) Mol. H ₂ O	I 16 Jahre älter (1898) Mol. H ₂ O
Initialgehalt	6.03	5.32	1.75
In Zimmerluft	4.1—4.0	—	1.5—1.4
Im trockenen Raum . .	1.6	1.05	0.73
An der Luft bei 100° erhitzt	1.37	0.81	0.51
Im trock. Raum bei 100° erhitzt, bis konstant .	0.96	0.45	—

Die Vergleichung der Isotherme $A\downarrow$ von I 16 Jahre und $A\downarrow$ von V 7 Jahre unter Wasser mit der Isotherme $A\downarrow$ des frisch bereiteten Gels IV (frisch) (siehe Fig. 1) macht ersichtlich, wie stark das Absorptionsvermögen abgenommen hat, sowohl durch das Alter, wie durch langes Verbleiben unter Wasser.

Um die Kurve $A\downarrow$ von IV (frisch) nicht undeutlich zu machen, ist der Kurventeil von V 7 Jahre unter Wasser, der den Dampfspannungen 12²—11 mm entspricht, fortgelassen, so daß diese Kurve auf der Zeichnung erst bei 11 mm anfängt. Der Gehalt bei 12² mm war sehr hoch, ± 11 Mol. H₂O, ähnlich wie der frische Gel, und betrug 4.4 Mol. H₂O bei 11⁶ mm.

Die Kurve $A\downarrow$ von I 16 Jahre fängt bei 9 mm an, denn er enthielt initial 1.73 H₂O, und erhielt bei 9 mm die Zusammensetzung Fe₂O₃ 1.69 H₂O.

Die Entwässerungskurven von I 16 Jahre und von V 7 Jahren unter Wasser sind nicht viel verschieden; der letzte Gel hält bei 0 mm Dampfspannung mehr Wasser zurück, als I 16 Jahre, resp. 1.1 und 0.73 H₂O.

Ihre Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ fallen für die Dampfspannungen 0—10 mm fast zusammen mit $A\downarrow$, oder sind nur wenig niedriger. Die Punkte O , O_1 und O_2 sind nach kleineren Gehalten und höheren Dampfspannungen verschoben; die Hysteresis macht sich also erst bei den höheren Dampfspannungen, oberhalb 10 mm, bemerkbar,

und ist bei I 16 Jahre im Verschwinden begriffen, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt. (Die Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ sind in der Figur 1 fortgelassen.)

Dampf- spannung mm	V 7 Jahre unter Wasser			I 16 Jahre älter geworden		
	$Z\uparrow$ Wieder- wässerung	$Z\downarrow$ Wieder- entwässe- rung	Differenz	$Z\uparrow$ Wieder- wässerung	$Z\downarrow$ Wieder- entwässe- rung	Differenz
	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O
9	1.5	1.5	0	1.56	1.56	0
10	1.66	1.73	0.07	1.63	1.65	0.02
10^7	1.85	1.95	0.1	1.74	1.77	0.03
11^6	3.02	4.5	1.5	2.23	2.47	0.24
12^3	6.7	7.96	1.3	3.35	3.60	0.18
12^7 (gesättigt)	8.6			3.66 nach 5 Tagen 8.2 nach 3 Monaten		

Wie bei der modifizierten Kieselsäure beobachtet ist, bringt die Modifikation durch die Zeit und durch langes Verbleiben unter Wasser beim Gel von Fe_2O_3 ebenso eine Änderung im Bau hervor, wodurch er bei der höchsten Wasserdampfspannung sehr viel Wasser absorbieren kann, viel mehr als der entwässerte frische Gel vermag, was sich aus der folgenden Tabelle ergibt.

Wiederwässerung.

Dampf- spannung mm	$Z\uparrow$	$Z\uparrow$	$Z\uparrow$
	IV frisch Mol. H_2O	V 7 Jahre unter Wasser Mol. H_2O	I 16 Jahre Mol. H_2O
10	3.55	1.66	1.63
10^7	3.58	1.85	1.74
11^6	3.60	3.02	2.23
12^3	3.62	6.7 (nach 14 Tagen)	3.35
12^7 gesättigt	3.64	8.6 (nach 5 Tagen)	3.66 (nach 5 Tagen) 8.2 (nach 3 Monaten)

Die Zunahme von 3.66 bis 8.2 H_2O bei I 16 Jahre unter gesättigtem Wasserdampf fand während 3 Monaten ganz regelmäßig statt. Täglich wurde ungefähr 0.04⁶ Mol. H_2O aufgenommen. Nachher blieb dieser Gehalt von 8.2 H_2O konstant, wie er während 2 Mon. beobachtet wurde.

Auch der noch nicht entwässerte Gel I 16 Jahre, der einen Wassergehalt von $1.74 \text{ H}_2\text{O}$ besaß, absorbierte im gesättigten Wasserdampf soviel Wasser, daß er enthielt:

Nach 6 Tagen	3.66 H_2O
und dann nach $5\frac{1}{4}$ Monaten durch Aufnahme von	
$\pm 0.04 \text{ Mol. H}_2\text{O}$ täglich ¹	8.9 H_2O .

Dieser Gehalt von $8.9 \text{H}_2\text{O}$ blieb während 2 Monaten konstant. Merkwürdig ist es, daß dieser sehr hohe (in gesätt. Wasserdampf erhaltene) Gehalt von 8.2 und $8.9 \text{H}_2\text{O}$ bei 12^3 mm Dampfspannung wieder mit konstanter Geschwindigkeit auf $3.6 \text{H}_2\text{O}$ zurückkam. Diese Verdampfung fand jedoch in viel kürzerer Zeit statt als für die Absorption (von 3.6 bis 8.2 und $8.9 \text{H}_2\text{O}$) nötig gewesen war, und zwar neunmal kürzer für die eine Probe, siebenmal für die andere. Daß dieses Verhältnis bei beiden Proben nicht dasselbe war, liegt wohl daran, daß die Menge der Substanz der zweiten Probe größer war.

Da die tägliche Wasserabsorption von I 16 Jahre unter gesättigtem Wasserdampf (nachdem er in wenigen Tagen den Gehalt von $3.66 \text{H}_2\text{O}$ erreicht hatte) während 5 Monaten eine fast konstante war, so muß diese Vermehrung des Absorptionsvermögens sehr langsam durch die Wasserdampfspannung von 12^7 mm bei 15° im Gel hervorgerufen werden, wie sie unter 12^3 mm wieder mit konstanter jedoch viel größerer Geschwindigkeit verloren geht.

Bei frischem Gel, wenn er (bei 15°) ganz oder teilweise entwässert ist, fand dieser Prozeß nicht statt, denn der Gehalt erreicht bei 11 mm schon $3.6 \text{H}_2\text{O}$ und steigt fast nicht mehr unter gesättigter Dampfspannung. Bei dem entwässerten Gel V (7 Jahre unter Wasser) dagegen vollzieht er sich in wenigen Tagen, wie die Zahlen: $6.7 \text{H}_2\text{O}$ in 14 Tagen bei 12^3 , und $8.6 \text{H}_2\text{O}$ in 5 Tagen bei gesättigter Dampfspannung, in vorstehender Tabelle anweisen.

Die Modifikation, durch Zeit und durch Verbleiben unter Wasser hervorgerufen, bringt also den Zustand des Hydrogels dem Grenzfall näher, den ich bei der Kieselsäure nachgewiesen habe.²

Merkwürdig ist es, daß die große Zunahme des Absorptionsvermögens unter den höchsten Dampfspannungen bei I 16 Jahre einige Monate erheischte, und bei V 7 Jahre unter Wasser nur einige

¹ Variierend zwischen 0.033 und 0.06.

² I. Abhandlung S. 286, 310—311, und die Kurve A auf der schematischen Figur 4, S. 356.

Tage. Das weist auf Verschiedenheiten im Bau, die wir allerdings nicht erklären können, hin.

Jedoch ist es nicht unwahrscheinlich, daß das Entstehen von Hohlräumen bei der Entwässerung von V (7 J. u. W.), das nicht oder nur spärliche Entstehen derselben bei IV (frisch), und das Nichtentstehen derselben bei I 16 Jahre damit zusammenhängt. Der Gel, welcher Hohlräume besitzt, absorbiert die große Menge von reichlich $8\frac{1}{2}$ Mol. H_2O bei höheren Dampfspannungen in kurzer Zeit; der Gel, der die Hohlräume nicht hat, absorbiert diese Menge Wasser erst unter der höchsten Dampfspannung in einem Zeitraum von Monaten, und zwar mit konstanter Geschwindigkeit.

Die nach PHILIPS bereitete gelbe Modifikation des kolloidalen Eisenoxyds ist dichter als die rote. Das ihr Absorptionsvermögen ein anderes ist, habe ich früher bewiesen;¹ sie hält an der Luft bei 15° weniger, jedoch bei höheren Temperaturen (bis zu 200° ungefähr) mehr Wasser zurück, als die rote.

VIII. Zusammensetzung an der Zimmerluft.

Es kann jetzt erklärt werden, wie zufälligerweise für einen Hydrogel, der an der Luft getrocknet ist, bei gewöhnlicher Temperatur eine Zusammensetzung gefunden wird, die einer einfachen ganzen Zahl von Mol. H_2O entspricht (z. B. $4H_2O$). Man bekommt bei verschiedenen Präparaten, selbst wenn sie nach derselben Methode frisch bereitet sind, verschiedene Zusammensetzung.

(Siehe die Tabelle auf S. 201.)

Ich erhielt also bei frischen Gels einen Gehalt zwischen 4.0 und $4.8H_2O$, nach längerer Zeit. Jedoch muß der Feuchtigkeitsgehalt der Luft nicht stark variieren, soll die Zusammensetzung annähernd konstant bleiben.

Es wurde am 2. August eine Probe von IV (frisch) (Nr. 10) gegen den Luftstaub geschützt an die Luft gestellt, und während fast 8 Monaten täglich gewogen, und der Stand eines Hygrometers (von KLINKERFUES) täglich beobachtet. Der initiale Gehalt des ausgepressten Gels war $18.6H_2O$. Die Tabelle II giebt eine Übersicht des Entwässerungsganges, welcher sich in drei Perioden zerteilen läßt.

¹ Siehe die Tabelle in *Recueil* 7, 113.

An der Zimmerluft ausgesetzt.

		Täglicher Wasserverlust regelmäßig abnehmend	Täglicher Wasserverlust unregelmäßig abnehmend*	Gewicht abnehmend und zunehmend mit der Abnahme und Zunahme der Luftfeuchtigkeit
Versuchssubstanz	Initialer Gehalt Mol. H ₂ O	Gehalt (Mol. H ₂ O) abgenommen	Gehalt (Mol. H ₂ O) abgenommen	Gehalt (Mol. H ₂ O) schwankend zwischen
IV Frisch bereitet, ausgepresst	18.6	bis zu 5.4 in 9 Tagen	von 5.4—4.6 in 3 Monaten	4.6 und 4.5 während 3 Monaten
I Präparat aus einer chemischen Fabrik	6.0 ^a	bis zu 5.0 ^b in 5 Tagen	von 5.0 ^b —4.2 ^a in 2 Monaten	4.2 und 4.0 ^a während 2 Monaten 4.0 nach 1 Jahr
II Frisch bereitet, ausgepresst zwischen Filtrierpapier	5.4 ^a	bis zu 4.4 in 12 Tagen	von 4.4—4.2 in 2 Monaten	4.2 und 4.1 während 2 Monaten
III Frisch bereitet, ausgefroren und ausgepresst zwischen Filtrierpapier	7.4	bis zu 4.8 in 1 Monat	—	—
I 16 Jahre alt	1.7	—	—	1.6 und 1.5
V 7 Jahre unter Wasser	± 83.0	bis zu 1.6 ^c in 4 Tagen	—	1.6 und 1.5

* Unregelmäßig, weil bei höherem Feuchtigkeitsgehalt der Luft wieder Wasserdampf absorbiert wird.

Vom 2.—11. August (1. Periode) verdampft das Wasser mit regelmäßig abnehmender Geschwindigkeit von 18.6—5.4 H₂O.

In der 2. Periode von 42 Tagen (von der 2. bis zur 7. Woche) wurde der Verlust unregelmäßig, denn an 9 verschiedenen Tagen überwog die Aufnahme von Wasser aus der Luft den Verlust infolge einer Steigung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft an diesen Tagen. Indessen fiel der Gehalt bis 4.64^d H₂O.

In der 3. Periode von der 7. Woche bis zur 31. Woche (der Versuch wird fortgesetzt) wurde mit jedem Steigen des Hygrometers

eine Zunahme des Gehaltes, mit jedem Fallen des Hygrometers eine Abnahme des Gehaltes, beim Stillstand des Hygrometers ein Stillstand des Gehaltes beobachtet.¹ In den ersten 55 Tagen dieser Periode war:

der höchste Gehalt . . . 4.65°, beim Hygrometerstand 86°,
 der niedrigste Gehalt . . 4.58°, „ „ 69°,
 indem der Hygrometerstand im Mittel² betrug . . . 78°.

Die Zusammensetzung des Gels war nach 55 Tagen scheinbar konstant geblieben, denn zufälligerweise war die Summe der Verluste an 26 Tagen ($0.24^4 \text{H}_2\text{O}$) der Summe der Zunahme an 27 Tagen ($0.21^3 \text{H}_2\text{O}$) fast gleich. Da jedoch in den folgenden 19 Tagen der niedrigste Gehalt 4.54^4 betrug bei 70° , und in den darauffolgenden 35 und 57 Tagen:

		35 Tage	57 Tage
der höchste	Gehalt war	4.57^2 bei 82° ,	4.50^2 bei 78°
der niedrigste	„ „	4.45^2 bei 65° ,	4.28^1 bei 55°

so fand doch noch eine fortwährende kleine Abnahme statt, die den wiederholten, kleinen Abnahmen der Luftfeuchtigkeiten, wenigstens größtenteils, zuzuschreiben sind. Denn nach jeder dadurch erfolgten Erniedrigung des Gehaltes stellt eine Steigung der Luftfeuchtigkeit den früheren Wassergehalt nicht wieder her. Dies entspricht daran, daß die Kurve A nicht umkehrbar ist.

Um den Einfluß von höheren Dampfspannungen kennen zu lernen, wurde der Gel der Wiederwässerung ausgesetzt. Sein Gehalt war 4.55^4 bei $\pm 9 \text{ mm}$ und wurde:

¹ Zum Beispiel:

		Hygrometer (Klinkerf.)	Gehalt Mol. H_2O
4 Tage	2.— 5. Jan.	80° konst.	4.55^4 konst.
2 „	10.—11. „	82° „	4.56^4 „
2 „	23.—24. „	76° „	4.50^5 „
1 Tag	25. „	68	4.47^9
1 „	27. „	62	4.47^0
1 „	30. „	68	4.47^9

² Erhalten durch Teilung der Tagezahl in die Summe der täglich beobachteten Hygrometeranzeigen. Dieser Mittelwert ist also nicht genau, jedoch für den Zweck brauchbar.

bei 10 mm . .	4.59 ⁷	Mol. H ₂ O,
„ 10 ⁷ mm . .	4.63 ⁵	„ „
„ 11 ⁶ mm . .	4.72 ⁴	„ „
„ 12 ⁸ mm . .	4.83	„ „

Da nun der Feuchtigkeitsgrad der Zimmerluft wohl nie über 10⁷ mm steigt, so könnte also der Wassergehalt des Gels nach Erreichung des Gehaltes von 4.55 H₂O bei ± 9 mm nie über 4.63 steigen. Nachher, als der Gehalt allmählich auf 4.45 H₂O gefallen war, konnte eine gleiche Steigung der Feuchtigkeit den Gehalt nicht mehr erhöhen auf ± 4.63 H₂O, sondern nur auf ± 4.53 u. s. w.

Senkt sich der Feuchtigkeitsgrad auf 70—60° (Hygrom. Klinkerf.), welcher ungefähr einer Dampfspannung von 8⁵—7⁶ mm entspricht, und bleibt derselbe lange genug erhalten, dann kann der Gel noch abnehmen zu einem Gehalt von 4.2 bis 4 H₂O, denn ich erhielt:

für IV frisch (Nr. 7) bei 7.2 mm . . .	4.44 H ₂ O,
welche Menge in 2 Monaten abnahm bis	3.96 „
und dann 3 ¹ / ₂ Mon. fast konstant blieb,	
denn er verlor nicht mehr als . . .	0.07 „

Hat der Gehalt abgenommen bis zu 4.0, dann wird er bei Steigung der Feuchtigkeit z. B. bis zu 10 mm Dampfspannung nur bis zu ± 4.0⁵ steigen.

Da nun der mittlere Feuchtigkeitsgehalt in dieser Zeit wenig variierte (76°, 78°.2, 76.4°, 77°), nicht höher stieg als 83°, nicht niedriger als 66° in der 2. Periode und 65° in der 3. (I, II, III), so ist es begründlich, daß die Differenzen des Gehaltes nicht mehr als 0.2 H₂O betragen. In der 3. Periode IV jedoch war zuletzt der niedrigste Stand 55°, der Stand im Mittel 68. Da fiel der Gehalt noch 0.17⁷ H₂O. Der Gel hatte noch nicht den Gleichgewichtsgehalt erreicht, der dem niedrigsten Feuchtigkeitsgrad der Luft entspricht, welcher er ausgesetzt gewesen ist. Dazu müßte er offenbar längere Zeit unter dieser Spannung verbleiben. Ein Gehalt von ± 4.0 H₂O ist also eine sehr wahrscheinliche Grenze der Zusammensetzung, die nach einigen Monaten an der Luft erreicht wird und sich mit kleinen Variationen lange erhalten kann. Wenn jedoch das Hygrometer unter 60° sinkt und lange darauf verbleibt, dann muß der Gehalt auch unter 4 H₂O sinken.

SPRING teilt nicht mit, wie er seine Versuchssubstanz (43 g) aufbewahrt hat. Die meinige betrug 2.75 g und war in einer dünnen Schicht auf einem Uhrglas ausgebreitet. Nach 72 Tagen fand SPRING seine Substanz konstant, der Zusammensetzung Fe₂O₃, 3.97 H₂O

entsprechend. Nach 5 Monaten fand er an einem Tage Fe_2O_3 , $4.02\text{H}_2\text{O}$.

Wahrscheinlich hat SPRING die Masse nicht in einer dünnen Schicht der Luft ausgesetzt, und hat der Feuchtigkeitsgehalt der Luft keine großen Schwankungen erfahren. Und so ist es begreiflich, daß er nach 5 Monaten keine Gewichtsänderung konstatierte.

IX. Einfluß der Temperatur.

Auch bei Temperaturen über 15° zeigt der Hydrogel von Fe_2O_3 alle Eigenschaften einer amorphen Substanz. 1. Er stellt sich bei jeder Temperatur ins Gleichgewicht mit der Dampfphase, wie ich früher bestimmt habe für 3 Temperaturen, 52° , 100° , 150° , und 3 Dampfspannungen (gesättigt — an der Luft — im trockenen Raum) bei der Probesubstanz I 6 Jahre.¹ 2. Er verliert kontinuierlich Wasser bei einer kontinuierlichen Erhöhung der Temperatur.² 3. Die Abnahme des Wassergehaltes bei konstanter Temperatur findet mit abnehmender Geschwindigkeit statt, so daß mehrere Stunden nötig sind, um sich einem Grenzwert³ anzunähern. 4. Die Erhitzung bringt eine bleibende Modifikation im Gel hervor, wodurch das Absorptionsvermögen abgeschwächt wird; denn je nach dem der Gel länger bei derselben Temperatur oder höher erhitzt ist, um so weniger Wasser absorbiert er nachher und hält es bei abnehmender Dampfspannung schwächer zurück (siehe die Tabelle XVII auf Seite 145 der III. Abhandlung). 5. Bei Glühhitze wird das Absorptionsvermögen ganz aufgehoben.

Auch bei der Erhitzung kommt ans Licht, daß die verschiedenen Gels einen verschiedenen Molekularbau besitzen müssen, weil eine gleiche Erhöhung der Temperatur eine verschiedene Wirkung auf

¹ Siehe *Recueil* 7, 111.

Mol. H_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3 .

Temp.	Unter ges. Dampfsp.	In der Zimmerluft	Im trockenen Raum
15°	± 3.6	—	$\left\{ \begin{array}{l} 1.12 \text{ (nach 2 Tagen)} \\ 1.05 \text{ (nach 9 Tagen)} \end{array} \right.$
52°	2.5 (nach 25 Stunden)	—	0.95 (nach 10 Stunden)
100°	1.15 (nach 7 Stunden)	0.81 (nach 3 Stunden)	0.45 (nach 5 Stunden)
150°	—	0.49 (nach 2 Stunden)	0.42 (nach 2 Stunden)

² Siehe *Z. anorg. Chem.* 18, 144, III. Abhandlung, Tabelle XVI, wo der Gehalt bei 7 Temperaturen jedesmal nach ± 3 Stunden Erhitzung angegeben ist.

³ Siehe *Recueil* 7, die Tabelle oben auf S. 112 und 113.

die Konsistenz und die Farbe hat. So erhält nach der Glühhitze der Gel IV (frisch) eine dunkle, rotbraune Farbe, um so dunkler, je nachdem er vorher weiter entwässert ist (bei 15°). Nach Entwässerung bis 0° erhält er eine noch dunklere Farbe. Beim Feinreiben wird die Farbe heller; er zeigt sich dabei sehr hart. Jedoch löst er sich in kalter, starker Salzsäure etwas leichter, als die 2 folgenden Gels.

V 7 Jahre unter Wasser hat eine rote Farbe, bildet zusammenhaftende Stücken mit glatter Oberfläche und läßt sich viel leichter feinreiben, als IV (frisch). Die Farbe wird dabei orangerot.

I 16 Jahre hat eine schöne rote Farbe mit einem Stich ins Karmosinrote, ist sehr fein verteilt und sanft; er bietet beim Reiben im Mörser keinen Widerstand.

X. Chemisches Hydrat von Fe_2O_3 , krystallinisch.

Ich verweise darauf, daß ich mit Herrn E. KLOBBER¹ ausführlich mitgeteilt habe, wie damals noch kein Übergang des Hydrogels in ein chemisches Hydrat (mit 1, 2, 3 oder mehr Mol. H_2O) beobachtet war, jedoch daß es uns gelungen ist, aus den hexagonalen Krystallen von Natriumferrit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), durch Einwirkung von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, eine Umsetzung in ein Monohydrat zu erhalten, welches:

1. Wasserdampf nicht absorbiert (nicht hygroskopisch);
2. bis $\pm 60^\circ$ seine Zusammensetzung erhält; bei 100° hat es noch kein $\frac{1}{10}$ Mol. Wasser abgegeben;
3. krystallinisch ist. Die Krystalle haben ihre Durchsichtigkeit und ihr Polarisationsvermögen erhalten.

Es hat also eine krystallinische Beschaffenheit und ist zwischen gewissen Temperaturgrenzen unabhängig von der Dampfspannung der Gasphase und von der Temperatur.

Ich mache hier aufmerksam darauf, daß, weil die Ersetzung durch Wasser nur langsam stattfindet und die Krystalle dabei stets durchsichtig und polarisierend bleiben, wahrscheinlich hier ein Fall von Mischkrystallen vorliegt; nämlich von $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ mit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Ersetzung geht mit abnehmender Geschwindigkeit, und es hält schwer, das letzte $\frac{1}{10}$ des Moleküls Na_2O durch H_2O gänzlich zu substituieren, so daß der Krystall reines $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ geworden ist.

¹ *Journ. pr. Chem.* (1892) 46, 497.

Der in der Natur vorkommende krystallinische G \ddot{o} thit ist ein chemisches Monohydrat, das bis zu ± 280 unabh \ddot{a} ngig von der Temperatur und der Gasphase ist.¹

XI. Zusammenfassung.

Die Isotherme bei 15° der Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung des Hydrogels von Fe_2O_3 , aus einer verdünnten Ferri-lösung durch Ammoniak abgeschieden, ist bestimmt worden, sowohl 1. vom frisch bereiteten, als 2. vom lufttrockenen und viele Jahre alt gewordenen, und 3. vom lange unter Wasser verbliebenem Hydrogel.

Diese Isothermen sind denen der Kieselsäure und des Kupferoxyds ähnlich.

Der Hydrogel zeigt die Eigenschaften der amorphen, speziell der kolloidalen Substanzen; er bildet kein chemisches Hydrat, sondern sein Wassergehalt ist kontinuierlich abh \ddot{a} ngig 1. von dem Molekularbau, den er bei der Bereitung erhalten hat, und den Modifikationen, die er bei der Entwässerung, oder durch die Zeit, durch die Einwirkung von Wasser, durch Erhitzung u. s. w., erlitten hat, 2. von der Konzentration der Gasphase, 3. von der Temperatur.

Die Erscheinungen einer Hysteresis bei der Wieder- und Wiederentwässerung und das Entstehen von Hohlräumen, die Gase verdichten, sind beobachtet wie früher bei der Kieselsäure.

Es hat sich wieder herausgestellt, dafs in einer amorphen (kolloidalen) Substanz keine Ruhe herrscht, sondern dafs eine fortwährende Änderung im physikalischen Molekular-Zustande und demzufolge auch in der Zusammensetzung stattfindet. Diese Änderung ist eine sehr langsame bei der gewöhnlichen Temperatur, und wird bei Zunahme der Temperatur beschleunigt.

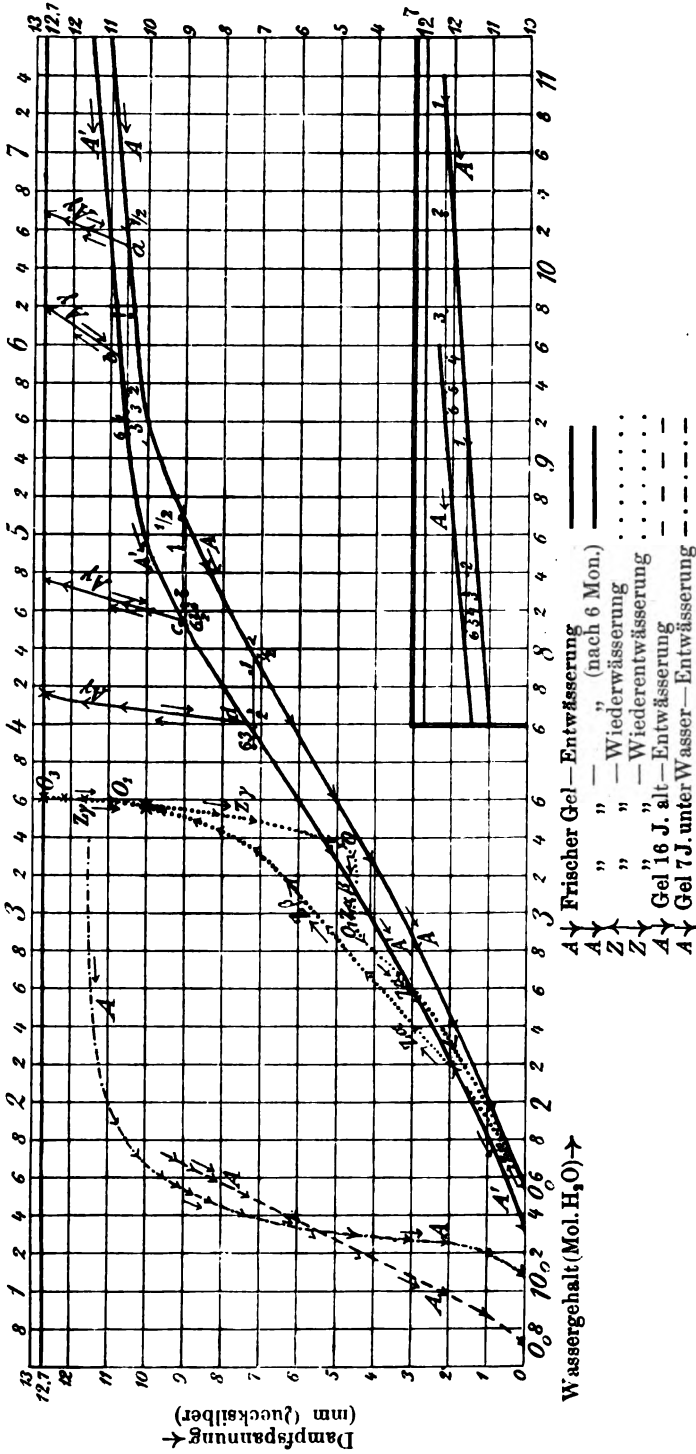
Wenn ein Gehalt von genau $4\text{H}_2\text{O}$ beim Liegen an der Luft, oder wenn sonst eine einfache Zahl von Wassermolekülen, wie bei einem chemischen Hydrat, beobachtet ist, so ist diese Zahl nur eine zufällige.

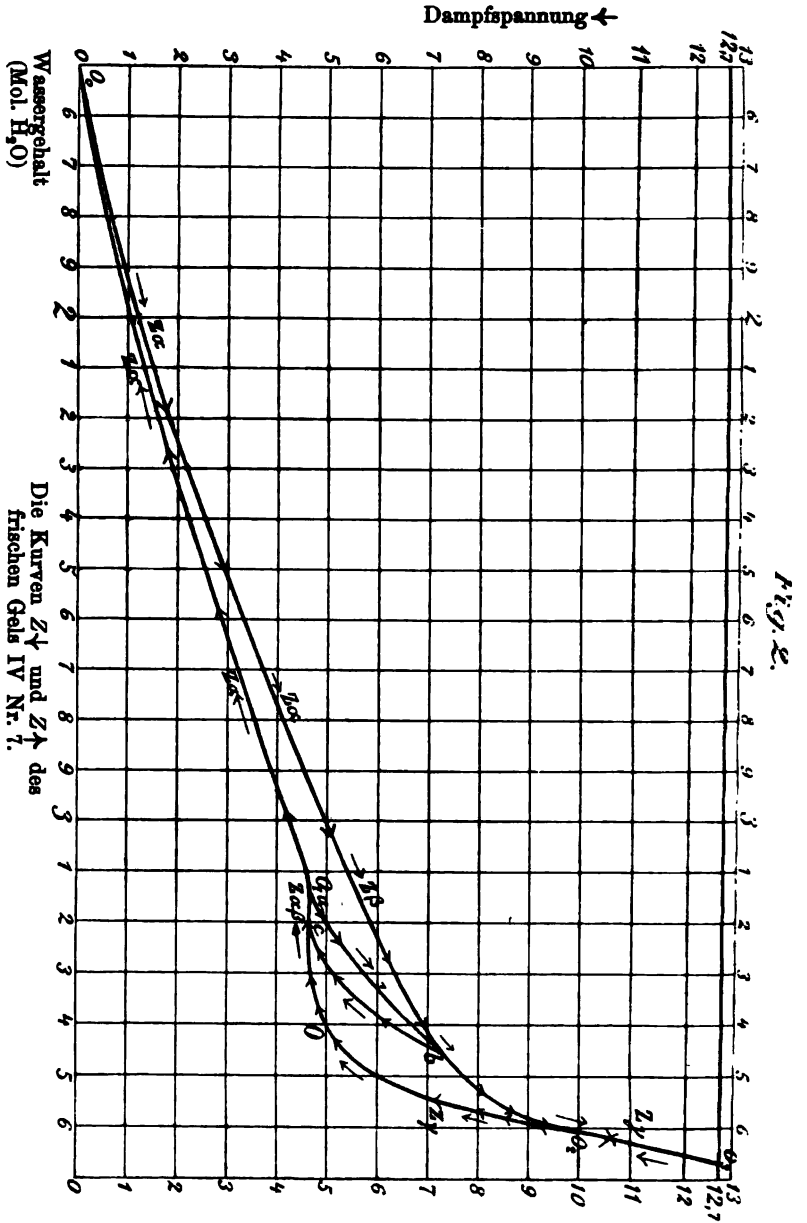
¹ *Journ. pr. Chem.* (1892) 46, 521—522.

Leiden, Anorganisches Laboratorium der Universität, Februar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1899.

Fig. 1.





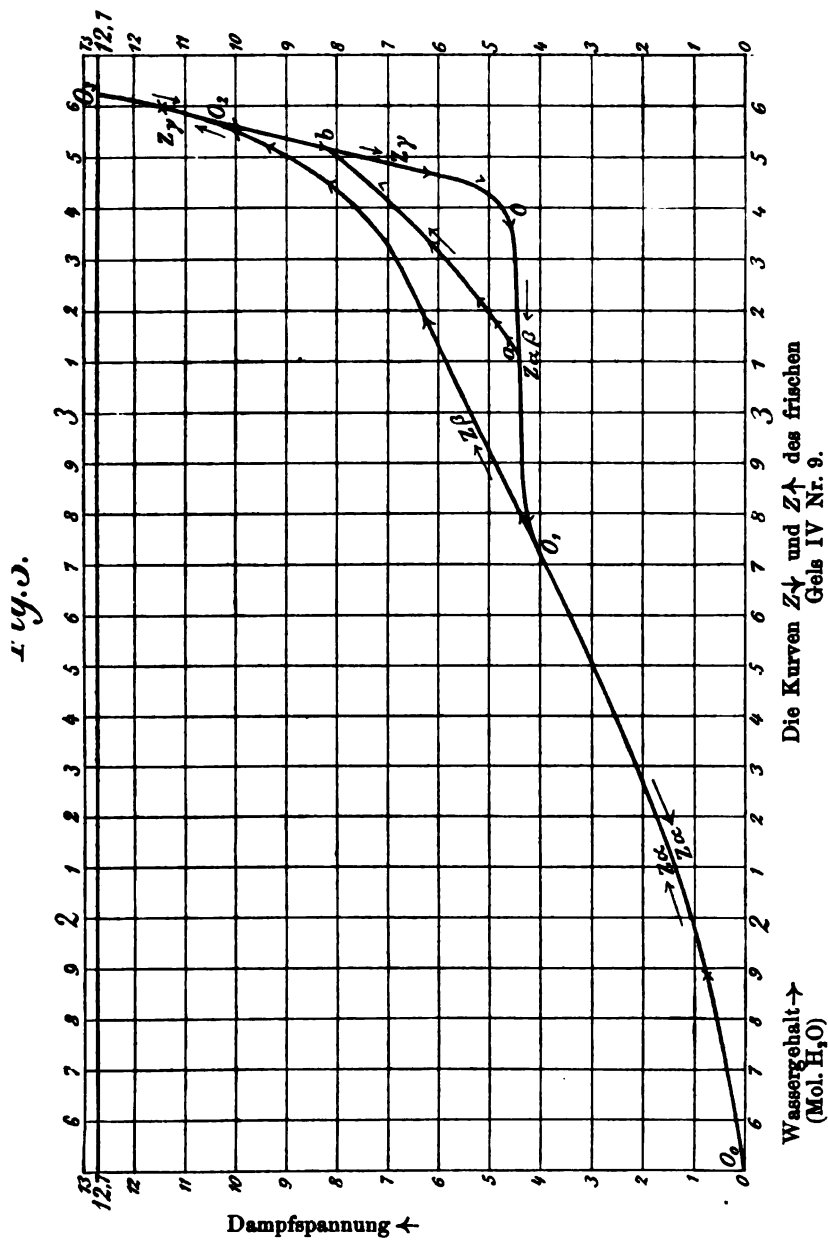


Tabelle I.

Wasserverlust des Gels IV (frisch) Nr. 3 unter 10.6 mm Dampfspannung.

Bei diesem Versuch war 1 mg = ungefähr 0.01 Mol. H_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3 .

Täglicher Verlust in mg	Wöchentl. Verlust in mg	mg täglich
1. Woche { 251 236 200 197 174 142 54	4. Woche { $10^4 = 4 \times$ $6^3 = 3 \times$ Zusammen $16^6 = 7 \times$	2.6 2.0 ⁷ 2.3 ⁷
2. Woche { 72 38 25 13 12 9 7	5. Woche { $2^6 = 2 \times$ $8^3 = 5 \times$ Zusammen $11^6 = 7 \times$	1.4 1.7 ⁶ 1.6 ⁷
3. Woche { 5 ⁴ 5 ³ 4 ⁴ 3 ⁴ 7 ³ (3 Tage)	6. bis 13. Woche { $12^6 = 7 \times$ $5^6 = 7 \times$ $4^3 = 7 \times$ $4^3 = 7 \times$ $4^3 = 7 \times$ $4^3 = 7 \times$ $1^6 = 7 \times$ $2^4 = 7 \times$ $0^6 = 7 \times$	1.8 0.8 0.6 0.7 0.6 ³ 0.2 ³ 0.3 ⁴ 0.08 ⁵

Halbmonatl. Verlust in mg	mg täglich	Monatlicher Verlust in mg	mg täglich
14. und 15. Woche } $2.0^6 = 14 \times$	0.1 ⁵	16.—19. Woche $1.1 = 28 \times$ 20.—23. „ $2.3 = 28 \times$ 24.—27. „ $1.4 = 28 \times$ 28.—32. „ $2.2 = 35 \times$	0.04 0.08 0.05 0.06

Diese letzten monatlichen Verluste sind in Wirklichkeit geringer, denn sie müssen zum Teil einem Verluste bei der Wägung zugeschrieben werden, weil die Dampfspannung der Luft dabei etwas geringer war als 10.6 mm.

Tabelle II. Der Hydrogel IV (frisch) Nr. 10.

In die Zimmerluft gestellt.

Das Zimmer lag nach Norden.

Bei diesem Versuche entsprochen 100 mg 1 Mol. H₂O auf 1 Mol. Fe₂O₃.

Zahl der Tage	Wasserverlust		Wasseraufnahme		Stillstand Tage	Wassergehalt		Stand des Hygrometers			Temperaturwechsel zwischen
	Mol. H ₂ O		Mol. H ₂ O			Mol. H ₂ O		höchster	niedrigster	Mittel	
2. August						18.6					18°
1. Periode											
2.—11. Aug.						18.6—5.4°		80	79	79.8	18°—16°
12. August	Null		Null		1	5.4°				80	17°
2. Periode											
12. Aug. bis											
24. September	Unregelmäßig An 32 Tagen zusammen —0.94		Unregelmäßig An 9 Tagen zusammen +0.19		1		24. September 4.64°	83	66	76	22°—17°
3. Periode I											
24. Sept. bis											
18. November	An 26 Tagen zusammen —0.24°		An 27 Tagen zusammen +0.212		2		höchster 4.86°	86	69	78°	16°—11°
3. Periode II											
18. Nov. bis											
7. Dezember	An 11 Tagen zusammen —0.17°		An 6 Tagen zusammen +0.11°		2		4.60°	80	70	76°	13—10 1/2°
7.—20. Dez.	Bei höheren Dampfspannungen, 10°, 11°, 12°, 12' mm ausgesetzt. Am 21. Dezember wieder an die Luft gestellt.										
3. Periode III											
20. Dezember											
bis 24. Januar	An 14 Tagen zusammen —0.12°		An 11 Tagen zusammen +0.09°		10		4.57°	82	65	77°	12°—6 1/2°
3. Periode IV											
24. Januar bis											
22. März	An 38 Tagen zusammen —0.48°		An 16 Tagen zusammen +0.16		8		4.50°	78	55	68	12°—7°

Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Borsäure.

Von

LOUIS CLEVELAND JONES.¹

Wenn Borsäure und Mannit in Lösung miteinander gemischt werden, so entsteht eine eigentümliche Verbindung von stark sauren Eigenschaften. Diese Verbindung zersetzt Karbonate und ihr saurer Geschmack — der dem der Citronensäure vergleichbar ist — ist viel stärker als der Geschmack von Borsäure allein. MAGNANINI² hat gefunden, daß das Produkt solcher gemischten Lösungen von Borsäure und Mannit größere elektrische Leitfähigkeit und einen niedrigeren Gefrierpunkt zeigt, als eine ähnliche molekulare Lösung von den beiden Substanzen allein. Auch andere mehrwertige Alkohole und einige organische Säuren zeigen diese merkwürdige Eigenschaft, sich — unter Erhöhung der sauren Eigenschaften der Lösung³ — mit Borsäure chemisch zu vereinigen; doch alle in einem geringeren Maße als Mannit. Diese Reaktion zwischen Borsäure und mehrwertigen Alkoholen haben THOMSON,⁴ BARTHE⁵ und JÖRGENSEN⁶ benutzt, um Methoden für die volumetrische Bestimmung der Borsäure auszuarbeiten. Glycerin wurde in dieser Weise angewandt, indem es mit Borsäure eine Verbindung bildet, die hinreichend sauer ist, um bei Anwendung eines empfindlichen Indikators eine saure Reaktion zu geben und die Titration mit Alkali zu ermöglichen. HÖNIG und SPITZ⁷ zeigten, daß bei der Methode von JÖR-

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Gazz. Chim.* 20, 428—440 und 21, 134—145.

³ KLEIN, *Journ. Pharm. Chim.* 4, 28; LAMBERT, *Compt. rend.* 108, 1016 bis 1017.

⁴ *Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 432.

⁵ *Journ. Pharm. Chim.* 29, 168.

⁶ *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 549.

⁷ *Zeitschr. angew. Chem.* 1896, 549.

GENSEN eine sehr große Glycerinmenge angewendet werden muß, um zu verhindern, daß die Lösung mit Phenolphthalein alkalische Reaktion zeigt, bevor alle Borsäure nach der folgenden Gleichung neutralisiert ist: $2\text{NaOH} + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{NaOBO} + \text{H}_2\text{O}$. Ferner zeigten sie, daß die Lösung bei Gegenwart von Karbonaten gekocht werden muß, um die Bikarbonate zu zerstören, wobei das Entweichen von Borsäure durch die Anwendung eines Rückfluskkühlers verhindert werden kann, und daß Kieselsäure nach der BERZELIUS'schen Methode entfernt werden muß. Hierauf muß die Lösung unter Anwendung von Methylorange neutralisiert werden, bevor mit der Titration der Borsäure begonnen werden kann.

VADAM¹ verwendet bei der Bestimmung der Borsäure in Butter Mannit, welches nach seinen Erfahrungen mit Lakmus einen schärferen Farbumschlag giebt als Glycerin. Nach diesem Verfahren wird zunächst die zu analysierende Borsäurelösung unter Anwendung von Lakmus mit Natriumhydroxyd neutralisiert; dann wird Mannit (1—2 g) hinzugefügt, wodurch wieder eine saure Reaktion infolge der Vereinigung mit der in Lösung befindlichen freien Borsäure entsteht, und schließlic wird bis zur alkalischen Reaktion mit Natriumhydroxyd titriert.

Keine der genannten Glycerinmethoden giebt nach meiner Erfahrung Resultate, die mehr als annähernd stimmen. Die schwach sauren Eigenschaften der Borsäure, die Einwirkung der Kohlensäure (die nur schwer zu entfernen ist) auf alle organischen Indikatoren, die hinreichend empfindlich sind, um bei der Borsäure angewendet werden zu können, schließlic die Schwierigkeit, eine karbonatfreie Normalalkalilösung zu beschaffen, zusammen mit den Verlusten, die bei Gegenwart von Kieselsäure eintreten und dem Mangel einer passenden Methode, die letztere zu entfernen, alle diese Umstände haben bisher die Ausarbeitung einer exakten titrimetrischen Borsäurebestimmungsmethode verhindert, so daß für eine genaue Trennung und Bestimmung dieses Körpers nur die Methode von GOOCH² existierte, bei welcher die Borsäure abdestilliert und mit Calciumoxyd gewogen wurde; dies Verfahren aber ist sehr langwierig und erfordert viel Sorgfalt. In einer kürzlich erschienenen Arbeit aus

¹ *Journ. Pharm. Chim.* [6] 8, 109—111.

² *Amer. Chem. Journ.* 9, 28—33; MOISSAN, *Compt. rend.* 116, 1087; KRAUT, *Zeitschr. anal. Chem.* 36, 165; MONTEMARTINI, *Gazz. Chim. Ital.* 28, 1, 344.

diesem Laboratorium¹ ist zum Auffangen der Borsäure an Stelle des Calciumoxyds Natriumwolframat empfohlen worden. Der ganze Prozess ist jedoch einer der diffizilsten in der ganzen analytischen Chemie und aus diesem Grunde war eine einfache, schnell ausführbare und zu gleicher Zeit genaue Methode zur Bestimmung der Borsäure sehr wünschenswert. Der erste Schritt zur Auffindung einer derartigen Methode mußte darin bestehen, daß man eine einfache Herstellungsweise und genaue Titerstellung der zur Titration der Borsäurelösung benutzten Normalalkalilösung vermittelte. Diese Bedingungen sind leicht zu erreichen durch die Anwendung des von KÜSTER² vorgeschlagenen Verfahrens. Dieser Chemiker fand bei einer ausgedehnten Untersuchung über die analytischen Methoden zur titrimetrischen Bestimmung von Alkali und Alkalikarbonat in Lösung, daß sowohl Phenolphthalein als auch Methylorange merklich empfindlich gegen Kohlensäure sind, daß jedoch nach der Entfernung dieses Körpers durch Fällung mit Baryumchlorid nach der Methode von WINKLER³ das zurückbleibende freie Alkali mit großer Genauigkeit unter Anwendung von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure titriert werden kann.

Wenn die Schwierigkeit, die durch die Gegenwart der Kohlensäure verursacht wird, überwunden werden kann, und wenn die Acidität der Borsäure sich so steigern läßt, daß man bei Anwendung eines hinreichend empfindlichen Indikators genau den Neutralitätspunkt mit kaustischem Alkali erreichen kann, wenn außerdem die stärkere Säure an das Alkali gebunden werden kann, während die Borsäure allein frei bleibt, so ist es ohne weiteres klar, daß eine volumetrische Bestimmung der Borsäure möglich ist. Versuche haben nun gezeigt, daß durch Baryumchlorid die Kohlensäure entfernt werden kann, und daß aus Mannit und Borsäure eine gegen Phenolphthalein stark saure Verbindung entsteht.

Um die Borsäure allein in freiem Zustande zu erhalten, sind viele Versuche gemacht worden. GLADDING,⁴ THADDEEFF⁵ und ROSENBLADT⁶ isolierten die Borsäure durch Destillation mit Methylalkohol und einer nicht flüchtigen Säure. Es wurden verschiedene Indi-

¹ GOOCH und JONES, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 7, 34.

² *Z. anorg. Chem.* 13, 124—150.

³ „Maßanalyse“.

⁴ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 4, 568.

⁵ *Zeitschr. anal. Chem.* 34, 9, 568.

⁶ *Zeitschr. anal. Chem.* 24, 18.

katoren, die theoretisch mit Borsäure nicht reagieren sollten, angewandt, um die Neutralisation der stärkeren Säure anzuzeigen. HÖNIG und SPITZ¹ und THOMSON² benutzen Methylorange, MORSE und BURTON³ Tropaeolin o, während VADAM⁴ Lakmus anwendete. Alle diese Indikatoren aber erwiesen sich bei der Untersuchung als mehr oder weniger empfindlich gegen eine Lösung von Borsäure. Dagegen habe ich in der wohlkannten Reaktion, nach welcher eine stärkere Säure regelmäfsig aus einem Gemisch von Jodid und Jodat Jod frei macht, eine Lösung dieser Schwierigkeit gefunden. Wenn Jodid und Jodat im Überschuß vorhanden sind, so wird die ganze vorhandene freie Säure neutralisiert und die entsprechende Menge von Jod frei gemacht und zwar nach der folgenden Gleichung: $5\text{KJ} + \text{KJO}_3 + 6\text{HCl} = 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$. Dieses freie Jod kann durch Natriumthiosulfat entfernt werden und man erhält so eine vollkommen neutrale Lösung, weil nur neutrale Salze, Jodid, Jodat und Tetrathionat vorhanden sind. P. GEORGEVIC's⁵ und FURRY's⁶ Nachweis, daß eine mäfsige Menge von Borsäure in Lösung nicht die geringste Einwirkung auf ein Gemisch von Jodid und Jodat ausübt, wurde experimentell verifiziert. Wenn diese Säure daher durch eine stärkere Säure in Freiheit gesetzt wird, und das freie Jod durch Thiosulfat zerstört wird, so bleibt sie frei in der Lösung und kann auf eine beliebige Weise titriert werden.

Indem wir dem durch die oben beschriebenen Reaktionen angedeuteten Weg folgten, gelang es uns, eine volumetrische Methode für die Bestimmung der Borsäure aufzufinden. Für die Ausführung der Untersuchungen wurde zunächst eine Borsäurelösung von bekanntem Gehalt hergestellt, indem ungefähr 8 g sorgfältig abgewogenes, wasserfreies Bortrioxyd in 1 Liter Wasser gelöst wurde. Dieses Oxyd war aus einem oft umkrystallisierten Borsäurepräparat durch andauerndes Schmelzen auf dem Gebläse hergestellt. Eine ungefähr 5-norm. Natriumhydratlösung wurde aus dem gewöhnlichen Natriumhydrat des Laboratoriums bereitet. Das in Lösung vorhandene freie Alkali wurde nach dem von KÜSTER empfohlenen

¹ *Z. anorg. Chem.* 18, 549.

² *Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 482.

³ *Amer. Chem. Journ.* 10, 154.

⁴ *Journ. Pharm. Chim.* [6] 8, 109—111.

⁵ *Journ. pr. Chem.* 38, 118.

⁶ *Amer. Chem. Journ.* 6, 341.

WINKLER'schen Verfahren bestimmt, und zwar unter Anwendung von Salzsäure, deren Titer mit Silbernitrat bestimmt war.

Die Methode zur Bestimmung der Borsäure, welche schliesslich festgestellt wurde, ist folgende: Die Lösung wird durch Salzsäure unter Anwendung von Lakmus, deutlich sauer gemacht, worauf 5 ccm einer 10% igen Baryumchloridlösung hinzugefügt wurden. In einem besonderen Gefäss wird sodann soviel eines Gemisches von Kaliumjodat und -jodid mit Stärke gemischt, daß das ausscheidbare Jod mindestens der Menge der freien Säure äquivalent ist; das Jod, welches aus diesem Gemisch im allgemeinen ausgeschieden wird, wird durch eine verdünnte Thiosulfatlösung gerade entfärbt.

Zu der jetzt neutralen Lösung von Jodid und Jodat wird ein Tropfen der zu analysierenden Lösung mit einem Glasstabe hinzugesetzt. Entsteht eine Blaufärbung, so ist die Lösung salzsauer und alle Borsäure ist im freiem Zustande in derselben enthalten. Die anzuwendende Menge von Jodid und Jodat hängt von der Acidität der borsäurehaltigen Lösung ab. Gewöhnlich genügten 10 ccm einer 25% igen Jodidlösung und ebensoviel einer gesättigten Jodatlösung. Irgend welche größeren Mengen von Salzsäure sollten vor dem Zusatz der Jodsalze durch Natriumhydroxyd neutralisiert werden. Nachdem das stärkehaltige Jodid-Jodatgemisch zur Borsäurelösung hinzugefügt ist, wird das ausgeschiedene Jod sorgfältig mit Thiosulfat entfärbt. Ein mäßiger Überschuss von Thiosulfat scheint nicht schädlich zu sein, doch wird in praxi die Jodstärkefarbe am besten deutlich entfärbt, und dann kein weiteres Thiosulfat zugesetzt. Karbonate verhindern einen deutlichen Umschlag der Jodstärkefarbe durch Thiosulfat; aus diesem Grunde soll der Zusatz des Baryumchlorids (5 ccm) vorher erfolgen. Die Mischung von Jodid und Jodat darf erst zu der zu analysierenden Lösung hinzugefügt werden, nachdem dieselbe angesäuert ist, und zwar deswegen, weil bei dem umgekehrten Verfahren in dem Momente, wo der neutrale Punkt bald erreicht ist, bei Zusatz von Säure eine lokale Ausfällung von Jod erfolgt, und die geringe Menge des noch unzersetzten Natriumborats die entstandene Färbung noch nicht wieder aufhebt, so daß der Neutralitätspunkt, der vor der Titration der Borsäure erreicht sein muß, nicht deutlich hervortritt.

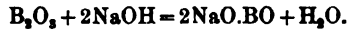
Nach der Zerstörung des freien Jods durch Thiosulfat ist die Lösung farblos und enthält nur Stärke, neutrale Chloride, Kaliumtetrathionat, Jodid und Jodat, sowie die gesamte Borsäuremenge im freien Zustande. Das Karbonat tritt nicht in Reaktion, weil es

im unlöslichen Zustande als Baryumkarbonat vorhanden ist. Nunmehr fügt man einige Tropfen des Indikators Phenolphthalein hinzu und läßt solange Alkalilauge hinzufliessen, bis starke Rotfärbung vorhanden ist. Durch Zusatz einer kleinen Menge von Mannit wird die Färbung des Phenolphthaleins aufgehoben und man läßt nun wieder Alkali bis zur schwachen Rotfärbung einfließen, solange, bis beim weiteren Zusatz von Mannit die Färbung stehen bleibt; dann wird abgelesen. Für jede Bestimmung sind etwa 1—2 g Mannit notwendig. Die Bor-Mannitverbindung ist eine hinreichend starke Säure, um reichlich Jod freizumachen; doch scheint diese Reaktion nur langsam vor sich zu gehen, denn nach 6 Stunden waren erst 95% der theoretischen Jodmenge (B_2O_3 wurde als zweibasische Säure betrachtet) ausgeschieden. Die Verbindung von Borsäure und Mannit setzt in Gegenwart von Jodid und Jodat unmittelbar nur die Hälfte der Jodmenge in Freiheit, welche entstehen müßte unter der Annahme, daß B_2O_3 als zweiwertige Säure resp. in der Form von Metaborsäure $HO\cdot BO$ wirkt. Wenn kein Mannit vorhanden ist, so giebt Phenolphthalein schon alkalische Reaktion, wenn erst die Hälfte des zur Bildung von Natriummetaborats $NaO\cdot BO$ notwendigen Alkalis zugesetzt ist. Dementsprechend wird bei Mannitzusatz eine Jodausscheidung überhaupt nicht stattfinden, wenn bereits die eine Hälfte der freien Borsäure durch Alkali neutralisiert ist und der Rest des Alkalis unmittelbar bis zur völligen Neutralisation hinzugefügt wird. Der Punkt, bei dem die Gefahr des Auftretens einer Jodfärbung bei Zusatz von Mannit nicht mehr besteht, wird ungefähr durch die starke alkalische Färbung des Phenolphthaleins vor dem Mannitzusatz angezeigt.

Der Zusatz dieses Indikators wäre überhaupt überflüssig, wenn die Bor-Mannitverbindung schnell und regelmässig aus einem Gemisch von Jodid und Jodat das Jod in Freiheit setzte. Der Umstand jedoch, daß diese Verbindung von Borsäure und Mannit — wie durch Versuche festgestellt wurde — beim zwölfstündigen Stehen nur 99% der theoretischen Jodmenge freigemacht, weist dieser Säure in Bezug auf ihre Stärke ihren Platz oberhalb der Citronen- und Weinsäure an, wie von FURRY¹ nachgewiesen wurde. Mit Phenolphthalein dagegen ist die Endreaktion scharf und die geringe Menge des in der Alkalilösung vorhandenen Karbonats wird durch das vorhandene Baryumchlorid ausgefällt. Die Rechnung muß daher auf

¹ *Amer. Chem. Journ.* 6, 341.

das in der Titerlösung vorhandene freie Hydroxyd basiert werden nach der folgenden Gleichung.



Die besten Resultate und den schärfsten Farbenumschlag erhält man in kalter Lösung bei einem Volumen von unter 50 ccm. Dies stimmt mit den Beobachtungen von MAGNANINI¹ überein, daß die relative elektrische Leitfähigkeit der Boro-Mannitlösungen mit steigender Verdünnung und Temperatur abnimmt.

Sind Silikate in der Lösung vorhanden, so wird durch die überschüssige Salzsäure Siliciumdioxid frei gemacht; dies Oxyd beeinflusst aber weder als Hydrat noch als Anhydrid den Umschlag mit Jod oder Phenolphthalein; auch bildet es mit Mannit keine Verbindung von saurem Charakter. Ammonsalze stören den Farbenumschlag des Phenolphthaleins und müssen durch Kochen mit überschüssigem Kalihydrat entfernt werden oder es muß ein Indikator angewendet werden, den sie nicht beeinflussen.

Um den Einfluß von Fluoriden bei dieser Methode zu prüfen, wurden verschiedene Versuche gemacht, bei denen Fluorwasserstoffsäure (10 ccm von $\frac{1}{10}$ -norm. Säure) in die Lösung, die Natriumsalze, freie Salzsäure und Borsäure enthielt, eingeführt wurde. Später wurde Baryumchlorid zugesetzt und die Bestimmung der Borsäure in der üblichen Weise zu Ende geführt, ohne daß die Gegenwart der Fluorwasserstoffsäure irgend einen Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate ausgeübt hätte.

Tabelle I.

Nr.	Angewandte B_2O_3 -Lösung ccm	Verbrauchte NaOH-Lösung ccm	Angewandtes B_2O_3 g	Gefundenes B_2O_3 g	Fehler auf B_2O_3 bezogen g
I.	1	21.95	0.1571	0.1577	+0.0006
	2	20.68	0.1479	0.1474	-0.0005
	3	20.73	0.1483	0.1473	-0.0010
	4	23.05	0.1776	0.1777	+0.0001
II.	5	23.10	0.1780	0.1783	+0.0003
	6	22.76	0.1754	0.1750	-0.0004
	7	24.08	0.1855	0.1857	+0.0002
	8	22.00	0.1695	0.1686	-0.0009
	9	20.78	0.1601	0.1595	-0.0006

¹ Gazz. Chim. 20, 428 und 21, 134.

Die vorstehende Tabelle enthält die Resultate einer Reihe von Analysen, in denen die Borsäure zuerst in einem Überschuß von Natriumhydroxyd aufgenommen und dann nach der beschriebenen Methode bestimmt wurde.

Die angewendete Lösung von Borsäure enthielt bei I 7.153 g und bei II 7.706 g pro Liter. Die Alkalilösung war ein 0.21427-Normal-Lösung.

Praktische Prüfungen der Methode wurden an Proben von rohem Calciumborat und Colemanit¹ ausgeführt.

Die fein gepulverten Mineralien wurden in Salzsäure gelöst und dann die Analyse in der oben beschriebenen Weise ausgeführt.

Tabelle II.

Analyse von rohem Calciumborat.

Nr.	Angewandtes Calciumborat	Gefundenes B_2O_3	B_2O_3
	g	g	%
1	0.4016	0.2289	56.99
2	0.4044	0.2302	56.92
3	0.4000	0.2285	57.11

Tabelle III.

Analyse von Colemanit.

Nr.	Angewandtes Mineral	Gefundenes B_2O_3	B_2O_3	Im Mittel
	g	g	%	%
1	0.4034	0.2064	51.15	50.99
2	0.4070	0.2069	50.80	
3	0.6004	0.3054	50.86	
4	0.6006	0.3056	50.89	
5	0.5059	0.2592	51.24	
6	0.5092	0.2592	50.89	

¹ Die Proben wurden mir freundlichst von Herrn Dr. C. A. Crampton in Washington überwiesen, dem ich für seine Liebenswürdigkeit meinen Dank aussprechen möchte.

Eine Borsäurebestimmung nach dieser Methode kann in fünf Minuten ausgeführt werden und die Resultate sind offenbar in den gewöhnlichen Fehlergrenzen genau.

Die im allgemeinen störenden Substanzen (Fluor, Kieselsäure und Kohlensäure) haben bei dieser Methode keinen schädlichen Einfluss auf die Resultate.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1899.

Der Einfluß der Salzsäure bei der Titration mit Natriumthiosulfat, mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der selenigen Säure.

Von

JOHN T. NORTON jr.¹

Bei der Methode von NORRIS und FAY² zur jodometrischen Bestimmung der selenigen Säure wird von einer direkten, einzig in ihrer Art dastehenden Einwirkung von Natriumthiosulfat auf selenige Säure in Gegenwart von Salzsäure Gebrauch gemacht. Diese Methode soll ausgezeichnete Resultate ergeben; die ausdrückliche Erklärung der Urheber dieser Methode jedoch, daß die Menge der vorhandenen Salzsäure auf das Resultat keinen Einfluß ausübt, vorausgesetzt, daß die Titration bei der Temperatur des schmelzenden Eises vorgenommen wird, ist mit Rücksicht auf die allgemeinen Annahmen über die Einwirkung von Salzsäure auf Thiosulfat so merkwürdig, daß hierdurch eine sorgfältige Untersuchung über diesen Punkt geboten schien.

PICKERING³ hat bei seiner Untersuchung über die Reaktion zwischen Jod und Natriumthiosulfat gezeigt, daß mit steigender Menge der vorhandenen Salzsäure auch die zur Oxydation des Thiosulfats notwendige Jodmenge steigt. Er schreibt diese Erscheinung einer Bildung von Sulfat zu, die augenscheinlich auf vermehrter Reaktionsfähigkeit des Jodes beruhen soll; eine rationellere Erklärungsweise ist jedoch, daß — obgleich schließlic etwas Sulfat gebildet wird — das Thiosulfat zunächst in freien Schwefel und

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Amer. Chem. Journ.* 18, 703.

³ *Journ. Chem. Soc.* 37, 135.

schweflige Säure gespalten wird. FINKENER¹ und MOHR² erwähnen gleichfalls den zersetzenden Einfluß freier Säure auf Thiosulfat.

Das Thiosulfat wurde bei den folgenden Versuchen in fast $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung, deren Titer durch Einfließenlassen in eine nahezu $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen von Jod bestimmt war, verwendet. Der Wirkungswert der letzteren wurde durch Vergleich mit einer aus sorgfältig umsublimierten Arsentrionoxyd hergestellten $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung festgestellt. Bei den Versuchen der Tabelle I wurden die Lösungen fortwährend umgerührt, und die Temperatur blieb, während des Einfließens des Thiosulfates in die saure Lösung zwischen 0° und 5° C. Das Volumen der Lösung, welches beim Beginn der Versuche die in der Tabelle angegebenen Werte hatte, vergrößerte sich während der Operation stark durch das Schmelzen von Eis. Die Titrationen wurden so schnell wie möglich ausgeführt, um eine Ausscheidung von Schwefel zu verhindern, welche wahrscheinlich eintritt, besonders wenn Säure und Thiosulfat in größeren Quantitäten vorhanden sind.

Tabelle I.

Volumen der Flüssigkeit bei Beginn der Titration ccm	Angewandte Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (annähernd $\frac{1}{10}$ -norm.) ccm	Verbrauchtes Volum der $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung				
		HCl = 0 ccm ccm	= 1 ccm ccm	= 5 ccm ccm	= 10 ccm ccm	
100	30	30.25	Mittel = 30.22	30.75	30.76	31.2
200	30	30.22		30.21	30.56	31.4
300	30	30.20		30.22	31.03	30.9
400	30	30.21		30.20	30.20	30.55
500	30	30.20		30.20	30.21	30.55
100	25	25.29	Mittel = 25.27	25.32	25.98	25.70
200	25	25.28		25.34	25.40	25.45
300	25	25.29		25.41	25.38	25.83
400	25	25.27		25.24	25.30	25.63
500	25	25.22		25.23	25.40	25.30
100	20	20.15	Mittel = 20.15	20.17	20.33	20.23
200	20	20.20		20.13	20.27	20.23
300	20	20.21		20.15	20.20	20.17
400	20	20.20		20.10	20.27	20.07
500	20	20.10		20.10	20.17	20.13

¹ Anal. Chem. (6. Aufl.) S. 620.

² Titriermethode, S. 279.

Eine Prüfung der Tabelle zeigt, daß der Einfluß der Salzsäure auf das Thiosulfat hauptsächlich von der vorhandenen Menge des letzteren, weiterhin von dem Grad der Verdünnung und von ihrer eigenen absoluten Menge abhängt. Wenn z. B. 30 ccm Natriumthiosulfat verwendet wurden, so ist der Einfluß von 10 ccm Säure bei allen vorkommenden Verdünnungen merkbar. Die Wirkung von 5 ccm Säure ist nur bei einer Verdünnung von 400—500 ccm unmerkbar; während 1 ccm Säure nur bei einem Volumen von 100 ccm einen merklichen Einfluß ausübt. Benutzt man 25 ccm Thiosulfat, so ist der Einfluß der Säure weniger ausgesprochen; denn bei einer Verdünnung auf 500 ccm zeigen 10 ccm Säure keine Wirkung; und bei Anwendung von 20 ccm Thiosulfat kann die Verdünnung mit demselben Resultat bis auf 100 ccm hinabgehen, sogar wenn mehr als 10 ccm — event. beträchtlich größere Mengen — vorhanden sind, wie Versuche, die in der Tabelle nicht verzeichnet sind, zeigten.

Die geringen Unregelmäßigkeiten, die sich gelegentlich in der Tabelle zeigen, sind zweifellos auf unvermeidliche Differenzen in Bezug auf die Dauer der Reaktion zurückzuführen.

Der Einfluß der Zeit bei der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Jod in Gegenwart von Salzsäure zeigt sich deutlich in der folgenden Reihe von Versuchen, bei denen das Thiosulfat in das angesäuerte Wasser hineinfloß, worauf die Lösung durch Eis auf 0—5° C. abgekühlt wurde und dann 5, 10 oder 15 Minuten stehen blieb. Schwefel fiel beinahe niemals aus.

Tabelle II.

Flüssigkeits- volumen bei Beginn der Titration	Vorhandene Salzsäure (spez. Gew. = 1.12)	Angewandte Na ₂ S ₂ O ₃ - Menge (an- nähernd $\frac{1}{10}$ - normal)	Angewandtes Volumen $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung bei der Titration nach dem Stehen von		
			5 Minuten	10 Min.	15 Min.
ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
200	10	30	30.80	31.90	32.32
200	10	25	25.50	26.00	26.30
200	10	20	20.30	20.70	20.68

Die Resultate dieser Tabelle zeigten klar, daß es notwendig ist, die Titration des Thiosulfats mit Jod in Gegenwart von Salzsäure möglichst schnell auszuführen, sobald größere Mengen von Thiosulfat vorhanden sind. Wie zu erwarten war, ist gleichfalls ein

ausgesprochener Einfluß der Temperatur auf die Reaktion vorhanden. Bei den folgenden Versuchen liefs man das Thiosulfat in das angesäuerte Wasser, das vorher auf die angegebene Temperatur erhitzt war, einfließen; dann wurde mit Jod titriert.

Tabelle III.

Flüssigkeits- volumen bei Beginn der Titration	Angewandte Salzsäure (spez. Gewicht = 1.12)	Temperatur Centigrade	Angewandte Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (annähernd $\frac{1}{10}$ -norm.)	Zur Titration verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung bei verschiedenen Tempe- raturen
ccm	ccm	C	ccm	ccm
400	10	6	25	23.52
400	10	22	25	23.73
400	10	34	25	24.35
400	10	42	25	24.5
400	10	54	25	25
400	10	64	25	26.1

Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß die Bedingungen, unter denen grössere Mengen von Thiosulfat in Gegenwart von Salzsäure titriert werden können, sorgfältig eingehalten werden müssen, wenn irgend welche Genauigkeit erzielt werden soll. Es ist auch klar, daß die Temperatur stets möglichst nahe an 0° gehalten werden muß, und daß die Titration mit Jod möglichst schnell erfolgen muß. Solange die vorhandene Thiosulfatmenge nicht über 20 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung hinausgeht, verläuft die Titration in kalter Lösung ziemlich regelmässig, sogar wenn bis 10 ccm Salzsäure vorhanden sind. Wenn dagegen das vorhandene Thiosulfat mehr als die in 20 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung enthaltene Menge beträgt, so muß der Säurezusatz beschränkt werden und eine Verdünnung der Lösung wird notwendig. Glücklicherweise ist es in den meisten Fällen der Analyse, daß das Reagens zu der Lösung, auf die es einwirken soll, hinfließt, so daß es in demselben Moment, wo es in die Flüssigkeit kommt, normaler Weise zerstört wird und damit die Gefahr einer Einwirkung der Säure aufgehoben ist. Bei der Methode von NORRIS und FAY dagegen ist es notwendig, einen Überschufs von Thiosulfat zu einer Lösung von seleniger Säure und Salzsäure hinzuzusetzen, so daß damit Bedingungen eintreten, bei denen eine sorgfältige Abmessung der Säuremenge, des Thiosulfats und des Verdünnungsgrades notwendig wird. Ich habe daher das

genannte Verfahren experimentell unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

Die Methode von NORRIS und FAY zur jodometrischen Bestimmung der selenigen Säure besteht — in kurzen Zügen — darin, daß man eine Lösung dieser Säure in Eiswasser in Gegenwart von Salzsäure mit einem Überschuß einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung Thiosulfat behandelt, und den Überschuß dieses letzteren mit Jod zurücktitriert. Nach der Reaktion, die die Autoren studierten, reagierten augenscheinlich 4 Moleküle Natriumthiosulfat auf ein Molekül seleniger Säure.

Das bei uns zur Verwendung gelangte Selendioxyd wurde so dargestellt, daß reines Selen in Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Trockne gedampft wurde. Der Rückstand wurde dann mit Wasser und einer geringen Menge Baryumhydrat behandelt, um etwa vorhandenes Sulfat zu entfernen. Nach dem Abfiltrieren wurde die Flüssigkeit nochmals trocken gedampft, der Rückstand dann mit seinem 4—5fachen Volumen trockenen, gepulverten Pyrolusit gemengt und das Ganze in einen Porzellantiegel gebracht und erhitzt. Das Sublimat von Selendioxyd sammelte man sorgfältig auf einem Uhrglas und brachte es, so schnell wie möglich, in ein Trockengefäß. Der Pyrolusit verhindert eine Reduktion des Selendioxyds zu Selen und das Produkt besteht aus schönen, langen, weißen Nadeln. Diese Methode zur Darstellung des Selendioxyds, welche bereits einige Zeit in diesem Laboratorium angewendet wird, vermeidet eine Verunreinigung des Körpers mit Salpetersäure oder Wasser (dieses entsteht bei der Zersetzung der letzteren), welche in dem Falle nicht ausgeschlossen erscheint, wenn Salpetersäure bei der letzten Sublimation des Dioxyds angewendet wird, wie es NORRIS und FAY empfehlen. Die verwendete Salzsäure hatte nach dem Vorschlage NORRIS und FAY das spez. Gew. 1.12. Bei den in Tabelle IV verzeichneten Versuchen betrug das Volumen am Anfang 400 ccm; durch das Schmelzen des zum Abkühlen der Flüssigkeit verwendeten Eises wurde es jedoch stets vermehrt. Ein Blick auf den vorstehenden Teil dieser Arbeit zeigt, daß die vorhandene Säure bei dieser Verbindung den geringsten Einfluß ausübt.

Tabelle IV.

Nr.	Angewandte Menge SeO_2 g	Angewandte HCl (spez. Gew. = 1.12) ccm	Flüssigkeits- volumen bei Beginn der Titration ccm	Angewandter Überschuß $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Gefundenes SeO_2 g	Fehler g
1	0.0616	10	400	2.28	0.0625	+0.0009
2	0.0628	10	400	7.11	0.0631	+0.0003
3	0.0508	10	400	11.4	0.0511	+0.0003
4	0.0587	10	400	12.8	0.0594	+0.0007
5	0.0807	10	400	15.8	0.0813	+0.0006
6	0.0633	10	400	20.85	0.0638	+0.0005
7	0.0682	25	400	1.11	0.0685	+0.0003
8	0.0779	25	400	1.35	0.0788	+0.0009
9	0.0465	25	400	18.93	0.0469	+0.0004

Mittel + 0.0005

Obgleich diese Resultate nicht so gut wie die von NORRIS und Fay erhaltenen sind, so genügen sie doch in Bezug auf Genauigkeit und zeigen, daß der Prozeß bei der angegebenen Verdünnung regelmäßig verläuft. Die hier verzeichneten Resultate stimmen genau mit den Resultaten der Tabelle I überein. Bei einer Verdünnung auf 400 ccm und bei Anwendung von 20 ccm Thiosulfat im Überschuß hat die vorhandene Salzsäure keinen Einfluß. Natürlich muß hierbei berücksichtigt werden, daß die Salzsäure nur auf den Überschuß von Thiosulfat, der nicht von der selenigen Säure aufgenommen ist, einwirkt. Der geringe konstante, positive Fehler bei den gewonnenen Resultaten kann nicht auf Rechnung von ungenauen Titerlösungen gesetzt werden; sie waren alle sorgfältig eingestellt. — Eine zweite Portion selenige Säure wurde derart dargestellt, daß man von reinem, durch sorgfältiges Ausfällen mit schwefliger Säure gewonnenem Selen ausging, welches dann genau in der oben beschriebenen Weise weiter behandelt wurde; die bei der Einwirkung von Thiosulfat erhaltenen Resultate, die in Tabelle V verzeichnet sind, stimmen genau mit den Resultaten der vorhergehenden Tabelle überein.

Tabelle V.

Nr.	Angewandtes SO_2 g	Angewandte HCl (spez. Gew. = 1.12) ccm	H_2O bei Beginn des Versuches ccm	Überschuß $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Gefundenes SeO_2 g	Fehler g
1	0.0562	10	400	9.52	0.0566	+0.0004
2	0.0651	25	400	11.20	0.0655	+0.0004

Der nächste Schritt war, zu bestimmen, welchen Einfluß eine Verminderung der Verdünnung und eine Abänderung in der Menge der verwendeten Säure hätte. Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Versuche.

Tabelle VI.

Nr.	Angewandtes SeO ₂ g	Wasser- volumen bei Beginn des Versuches ccm	Angewandte HCl (spez. Gew. = 1.12) ccm	Überschuß Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	Gefundenes SeO ₂ g	Fehler g
1	0.1042	200	5	24.16	0.1041	−0.0001
2	0.0611	200	10	13.3	0.0611	±0.0000
3	0.0850	200	10	21.9	0.0828	−0.0022
4	0.0757	200	25	13.07	0.0749	−0.0008
5	0.0540	200	25	21.02	0.0522	−0.0018
6	0.0674	300	5	10.04	0.0679	+0.0005
7	0.2416	400	5	15.9	0.2424	+0.0008

Es ist klar, daß bei einer Verdünnung von 200 ccm Schwierigkeiten eintreten, und je größer die vorhandene Thiosulfatmenge ist, um so größer ist auch der Fehler. Wenn die Menge des zur Verwendung gelangenden Thiosulfats 20 ccm überschreitet, so ist eine Herabminderung der Säuremenge auf 5 ccm offenbar von Vorteil, wie sich aus einem Vergleich der Versuche Nr. 1, 3 und 5 ergibt; sie ist auch nicht nachteilig bei größeren Verdünnungen und bei kleineren Thiosulfatmengen erscheint mir die Notwendigkeit, die Methode von NORRIS und FAY etwas einzuschränken, durchaus gerechtfertigt. Das Wichtigste scheint es mir zu sein, den anzuwendenden Überschuß von Thiosulfat innerhalb gewisser Grenzen zu verringern. Wenn man die ungefähre Menge der in Lösung vorhandenen selenigen Säure kennt, so ist dies nicht besonders schwierig, und die Versuchsbedingungen sollten stets so gewählt werden, daß niemals mehr als 20 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung über die zur Reduktion der selenigen Säure erforderliche Menge vorhanden ist. Wenn diese Grenze — die 0.0400 g SeO₂ entspricht — bei der verwendeten Thiosulfatmenge innegehalten wird, so können 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.12) vorhanden sein, ohne daß die Genauigkeit des Prozesses darunter leidet, vorausgesetzt, daß beim Beginn die Lösung auf 400 ccm verdünnt war; sind nur 5 ccm Salzsäure vorhanden, so genügt eine Verdünnung bei Beginn des Versuches auf 200 ccm. In jedem Falle sind nach meinen Versuchen aber 5 ccm Salzsäure

durchaus hinreichend, um die Reaktion zwischen Thiosulfat und Selen-dioxyd bei beliebiger Verdünnung in Gang zu bringen. Sind diese Vorsichtsmafsregeln getroffen, so verläuft die Ausführung der Methode von NOBBIS und FAY einfach, schnell und genau; ohne dieselben können, wie die Versuche zeigen, Fehler von beträchtlicher Gröfse auftreten.

Nach der Methode von MUTHMANN und SHAFER¹ wird die Bestimmung der selenigen Säure derart ausgeführt, dafs zu der angesäuerten Lösung derselben Kaliumjodid hinzugefügt wird, worauf man das freigewordene Jod mit Thiosulfat bestimmt. Bei diesem Verfahren wird das Thiosulfat sofort beim Eintritt in die Lösung durch das Jod zerstört, so dafs eine Einwirkung der Säure auf das Thiosulfat ausser Frage steht. In einer früheren Arbeit² aus diesem Laboratorium wurde gezeigt, dafs diese einfache Methode ungenau ist, und zwar deswegen, weil die Reduktion in der Kälte und in Gegenwart des ausgeschiedenen Jods nicht vollständig verläuft. Eine weitere gleichfalls in diesem Laboratorium angefertigte Arbeit³ brachte dann den Nachweis, dafs das Selen vollkommen gefällt und dann mit Genauigkeit gravimetrisch bestimmt werden kann, wenn ein sehr grofser Überschufs über die theoretisch erforderliche Jodkaliummenge angewendet wird. Hierdurch wird natürlich der Gedanke nahe gelegt, auch bei dem Verfahren von MUTHMANN und SHAFER sehr viel überschüssiges Jodkalium hinzuzusetzen. Die Übersicht über einige in dieser Richtung ausgeführten Versuche ist in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle VII.

Nr.	Angewandtes SeO ₂ g	Angewandtes KJ g	Volumen der Lösung ccm	HCl (spez. Gew. = 1.12) ccm	Gefundenes SeO ₂ g	Fehler g
1	0.0558	10	150	10	0.0558	+0.0005
2	0.0574	5	150	10	0.0567	— 0.0007
3	0.0683	5	150	10	0.0683	± 0.0000
4	0.0487	5	150	10	0.0484	— 0.0003
5	0.2617	10	150	10	0.2589	— 0.0028

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1008.

² GOOCH und REYNOLDS, Amer. Journ. Sc. [Sill.] 1, 254.

³ PIERCE, Amer. Journ. Sc. [Sill.] [1896] 1, 416.

Es ist klar, daß für geringe Mengen von Selendioxyd die Genauigkeit dieser Methode sehr erhöht wird, durch die Anwendung großer Mengen Kaliumjodid, obgleich natürlich noch immer die Schwierigkeit besteht, wegen des ausgeschiedenen roten Selens die Endreaktion zu erkennen; das Verfahren bleibt ungenau, wenn größere Mengen von Selendioxyd vorhanden sind.

Zum Schluß gestatte ich mir, Herrn Prof. F. A. GOOCH für seinen freundlichen Rat und für seine Unterstützung meinen Dank auszusprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1899.

Die Verflüchtigung des Osmiums im Luft- oder Sauerstoffstrome.

Von

M. VÉZES.¹

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung hat OT. SULC² die Resultate niedergelegt, zu denen er gelangt ist bei der Untersuchung der Frage, bei welcher Temperatur die Oxydation des Osmiums, d. h. seine Verflüchtigung als Osmiumtetroxyd OsO_4 , beginnt, wenn es im Luft- oder Sauerstoffstrom erhitzt wird. Seine Schlüsse waren die folgenden:³

„Die untere Grenze der Temperatur, bei welcher das (die Verflüchtigung als Osmiumperoxyd) geschieht, anzugeben, ist ziemlich schwierig, doch verfehlt man nicht allzusehr, wenn man sie für Luftstrom nicht weit unter 212° , also bei etwa 200° annimmt, für Sauerstoffstrom dagegen zwischen 155° und 170° legt.“

Nach SULC wäre man also auf die Verflüchtigung des Osmiums bei derartig niedrigen Temperaturen bisher noch nicht aufmerksam geworden; in der That sagt er am Anfang seiner Mitteilung:⁴

„Da mir jedoch genauere Angaben über die niedrigste Temperatur, bei der das Osmium sich zu verflüchtigen beginnt, unbekannt sind, und da zuweilen einige Litteraturangaben diese Temperatur viel höher legen, als wo sie sich zu befinden gezeigt hat (z. B. über den Schmelzpunkt des Zinks, also über 412°), schien es mir nicht überflüssig, einige direkte Versuche über diesen

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Z. anorg. Chem.* 19, 332—334.

³ l. c. S. 334.

⁴ l. c. S. 332.

Gegenstand zu improvisieren, und zwar wie in einem Luft-, sowie in einem Sauerstoffstrom.“

Nun ist aber die Oxydierbarkeit des Osmiums bei gewöhnlicher Temperatur bereits vor vierzig Jahren von H. SAINTE CLAIRE-DEVILLE und H. DEBRAY beobachtet worden, wie die folgenden Stellen beweisen: „Das gewöhnliche, nach dem Verfahren von BERZELIUS hergestellte Osmium ist eine schwammige, halbmetallische Masse, die einen deutlich bemerkbaren Geruch nach Überosmiumsäure (Osmiumtetroxyd) zeigt, was auf eine merkliche Veränderung durch Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur hinweist.“¹

„Das stark geglühte Osmium, welches weit weniger veränderlich ist, als das bei niederer Temperatur erhaltene Metall, verwandelt sich, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, in Überosmiumsäure (Osmiumtetroxyd). Der charakteristische Geruch der Überosmiumsäure zeigt sich mit der Zeit selbst in Gefäßen, die krystallisiertes, bei sehr hohen Temperaturen gewonnenes Osmium enthalten. Die Stöpsel bedecken sich dann mit einem schwarzen Beschlag, der durch die Reduktion der Überosmiumsäure entsteht.“²

Es muß noch hinzugefügt werden, daß die Oxydierbarkeit des Osmiums wesentlich von seiner mehr oder minder feinen Verteilung abhängt, und infolgedessen auch von seiner Herstellungsweise. Dieselben Autoren bemerken dies ausdrücklich: „Das Osmium wechselt ganz nach seiner Darstellungsweise seine chemischen und physikalischen Eigenschaften.“³

Das Osmium z. B., welches durch Glühen des Sulfids entstanden und durch Erhitzen bei Nickelschmelztemperatur stark kohärent gemacht ist, „hat keinen Geruch; man kann es bis zur Temperatur des schmelzenden Zinks erhitzen, ohne daß es Dämpfe von Überosmiumsäure (Osmiumtetroxyd) abgibt; bei höherer Temperatur jedoch wird es verbrennlich.“⁴

Ebenso ist das im elektrischen Ofen geschmolzene Osmium „nicht mehr bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oxydabel.“⁵

Es folgt hieraus klar, daß Versuche, wie die von SULC, bei denen die Oxydierbarkeit des Osmiums gemessen werden soll, durch

¹ *Ann. Chim. Phys.* (1859) [3] 56, 392.

² *Compt. rend.* (1878) 87, 441.

³ *Ann. Chim. Phys.* (1859) [3] 56, 392.

⁴ H. SAINTE CLAIRE DEVILLE und H. DEBRAY, l. c. S. 394.

⁵ A. JOLY und M. VÈZES, *Compt. rend.* (1893) 116, 578.

den Gewichtsverlust, den es erleidet, wenn man es eine Stunde lang in einem Luft- oder Sauerstoffstrome auf eine gegebene Temperatur erhitzt, variable Resultate geben müssen, je nach dem mehr oder weniger feinen Grade der Verteilung des Metalles, d. h. also nach seiner Darstellungsmethode.

Damit diese Versuche also wirklich bündig seien, ist es wesentlich, daß die Herstellungsweise der Proben des Osmiums ganz genau angegeben ist. Aus diesem Grunde ist es bedauerlich, daß SULZ sich auf die folgende Bemerkung beschränkt hat:

„Das zu den Versuchen angewandte Metall war pulverförmiges Osmium, stammend von der Firma THEOD. SCHUCHARDT in Görlitz, und war ein zartes Pulver von stark blauem Farbenstich.“¹

¹ l. c. S. 332.

Universität Bordeaux.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1899.

Über die Bestimmung des Schwefels in Kies bei Gegenwart von Eisen.

Von

O. N. HEIDENREICH.

Vorläufige Mitteilung.

Bekanntlich haben P. JANNASCH und Th. W. RICHARDS¹ nachgewiesen, daß das bei der Fällung von Schwefelsäure bei Gegenwart von beträchtlichen Mengen von Eisen „mitgerissene“ Eisen in der Form von Ferrisulfat zusammen mit dem Baryumsulfat niedergeschlagen wird.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, haben F. W. KÜSTER und A. Thiel² kürzlich verschiedene Arbeitsmethoden vorgeschlagen.

Durch diese Abhandlung angeregt, bin ich auf den Gedanken gekommen, daß man dem Mitrissen von Ferrisulfat einfach dadurch entgehen kann, daß man vor der Fällung das Eisen durch Reduktion mit irgend einem geeigneten Reduktionsmittel in die unschädliche Form des Ferrosulfats überführen könnte. Zu der Reduktion habe ich metallisches Zink benutzt.

Der Schwefelkies wurde auf gewöhnliche Weise mit Salpetersalzsäure aufgelöst, 3 mal mit verdünnter Salzsäure eingedampft, dann nach Zusatz von etwas Salzsäure in einen Erlenmeyerkolben auf ungefähr 500 ccm Inhalt filtriert und das Ganze auf etwa 250 ccm mit heißem Wasser verdünnt. Dann wurde genügend Zink, nachdem ein Trichter in den Hals des Kolbens eingesetzt war, zugefügt und auf dem Sandbade gelinde erwärmt. Nachdem die Lösung farblos geworden, also alles Eisen reduziert und das Zink aufgelöst war, wurde die Lösung durch ein gut laufendes Filter in ein Becherglas auf etwa 1000 ccm Inhalt überfiltriert und gut ausgewaschen.

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 39, 321—334.

² *Z. anorg. Chem.* 19, 97.

Das Ganze wurde auf etwa 600 ccm mit heissem Wasser verdünnt und kochend heiss mit der berechneten Menge kochender und verdünnter Chlorbaryumlösung gefällt.

Der Niederschlag wurde noch 12 Stunden abfiltriert und mit heissem Wasser 4—5 Min. durch Dekantieren ausgewaschen und danach in gewöhnlicher Weise weiter behandelt.

Die ganze Operation nimmt wenig Zeit in Anspruch; das Baryumsulfat war fast weiss.

Drei Versuche mit verschiedenen Abwägungen werden hier erwähnt und zeigen sehr gut übereinstimmende Resultate.

Angewandt wurde ein unreiner Schwefelkies vom Suletelma:

1. Abgewogen 0.6867 g Schwefelkies ergab 2.5059 g BaSO_4 = 50.11 % S.
 2. Abgewogen 0.5160 g „ „ 1.8830 g BaSO_4 = 50.05 % S.
 3. Abgewogen 0.5806 g „ „ 2.1187 g BaSO_4 = 50.05 % S.
- Ba = 137.4. S = 32.02. O = 16.

Christiania, Metallurg. Universitätslaboratorium, Februar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1898.

Das Verhältnis einiger Salzlösungen gegen eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds.

Von

M. C. HARDING.

Setzt man eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds zu verschiedenen Salzlösungen, so erhält man Niederschläge, deren Natur ich untersucht habe. Eine Lösung von Antimontrioxyd in einer verdünnten Lösung des Kaliumhydroxyds wurde angewandt.

Wird eine verdünnte Lösung des Wasserstoffplatinchlorids zu einer im Überschufs vorhandenen alkalischen Lösung des Antimontrioxyds gesetzt, so erhält man eine braune Flüssigkeit, die bald einen schwarzbraunen Niederschlag ausscheidet. Dieser wurde abfiltriert, ausgesüßt, getrocknet und darauf auf folgende Weise qualitativ analysiert.

Durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure erhält man einen Rest von metallischem Platin, während eine ebenso große Menge desselben Metalls in Lösung als Platinoxysalz übergeht. Ein Präparat, welches im ganzen 35.38% Pt enthielt, gab bei dieser Behandlung 17.70% Pt. Die salzsaure Lösung enthält das Antimon als Trioxyd. Übersättigt man nämlich diese Lösung mit Kaliumhydroxyd, so wird bei Zusatz von Silbernitrat der für Antimontrioxyd eigentümliche schwarze Niederschlag gewonnen. Das Präparat enthält also Platin als Platinoxydul und Antimon als Trioxyd.

Vollständig übereinstimmende Resultate ergab die quantitative Analyse von einer Reihe von Präparaten wohl nicht; in den meisten Fällen aber lag die relative Menge von Platin und Antimon in der Nähe des Verhältnisses 1 Atom Platin auf 2 Atome Antimon.

Über den schwarzen Niederschlag, welchen Goldoxydsalze mit Überschuß einer alkalischen Lösung des Antimontrioxyds hervorbringen, wird von mehreren Autoren¹ berichtet. Unter diesen Autoren deutet nur GMELIN-KRAUT² in einem kleinen Artikel mit dem Titel: „Antimonsaures Goldoxydul“ an, daß das Präparat neben Gold auch Antimon enthält. Ich habe die Reaktion unter verschiedenen Bedingungen untersucht, und eine Reihe von Niederschlägen qualitativ und quantitativ analysiert. Als Resultate dieser Versuche führe ich an:

Ist die Goldlösung sauer oder alkalisch, so enthält der Niederschlag Goldoxydul nebst einer höchst variablen Menge von Antimontrioxyd (ich habe von 6.55%—26.00% Sb gefunden). Ist die Goldlösung mit Kaliumhydroxyd neutralisiert worden, so enthält der Niederschlag nebst dem Goldoxydul eine nicht so variable Menge Antimontrioxyds (in 4 verschiedenen Präparaten wurden 33.49, 32.51, 31.97 und 33.50% Sb auf 51.33, 52.98, 53.28 und 53.70% Au gefunden). Die relative Menge von Gold und Antimon liegt in diesen Präparaten in der Nähe des Verhältnisses: 1 Atom Gold auf 1 Atom Antimon.

Wird Überschuß der Goldlösung angewandt, so enthält der Niederschlag im wesentlichen nur Goldoxydul.

Wird eine Lösung von Quecksilberchlorid zu einem Überschuß der alkalischen Antimontrioxydlösung gesetzt und der dabei hervorkommende Niederschlag erwärmt, so enthält dieser metallisches Quecksilber nebst geringen Spuren von Antimon. Dieselbe Reaktion kommt beim Stehen ohne Erwärmung hervor. Der Niederschlag enthält in diesem letzten Falle sofort eine variable Menge von Quecksilberoxydul, welches erst beim Stehen in freies Quecksilber verändert wird. — Gegen Mercurosalze verhält sich die Lösung in derselben Weise.

Wird bei der Reaktion mit Quecksilberchlorid Unterschluß der alkalischen Antimonlösung angewandt, so scheidet sich kein freies Quecksilber aus, der Niederschlag aber enthält Quecksilberoxydul.

Eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds verhält sich also einer Lösung von Quecksilberchlorid gegenüber wie eine salzsaure

¹ ROSE, *Handb. der anal. Chem.* (6. Aufl. 1867) 1, 428; BARFORD, *Larsen og i den anal. Chem.* (2. Udg. 1880) S. 254, 415.

² GMELIN-KRAUT, *Handb. d. anorg. Chem.* (6. Aufl. 1875) 3, 1039; DAMMER, *Handb. d. anorg. Chem.* (1893) 3, 773.

Lösung des Zinnoxiduls, nur mit dem Unterschiede, daß die Reaktion nicht so energisch im ersten als im letzten Falle vor sich geht.

Das Verhältnis gegen Silberlösungen ist von ROSE¹ und besonders von PILLITZ² näher studiert worden. PILLITZ fand, daß der schwarze Niederschlag ein Gemenge von Silber und Antimon enthält, vielleicht auch eine Verbindung zwischen diesen beiden Elementen.

Wird eine verdünnte wässrige Lösung von Kupfersulfat zum Überschuß der alkalischen Lösung des Antimonoxyds gesetzt, so erhält man eine blaue Lösung, von der beim kurzen Stehen ein hellgrüner Niederschlag niederfällt.

Die qualitative Analyse zeigte, daß dieser Niederschlag aus Cupriantimonit besteht.

Die quantitative Analyse wurde in der Art ausgeführt, daß eine salzsaure Lösung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde. Die ausgefällten Schwefelverbindungen wurden dann durch Schwefelnatrium auf die gewöhnliche Weise getrennt. Das Schwefelantimon wurde auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter bestimmt und dann — um die letzte Feuchtigkeit und den freien Schwefel zu entfernen — in einem CO₂-Strome bei 200° erwärmt. Das Kupfer wurde als Cuprosulfid bestimmt, indem das Cuprisulfid mit Schwefel in einem Wasserstoffstrome erhitzt wurde.

	I.	II.	Ber. für CuSb ₂ O ₄ :
Cu	17.28	17.01	17.39 %
Sb	65.88	65.98	65.72 „

I. Von 0.3348 g Stoff wurden 0.0722 g Cu₂S und 0.3605 g Sb₂S₃ erhalten. Von diesem letzten verloren 0.2878 g bei Erwärmung in CO₂ 0.0413 g.

II. Von 0.2470 g Stoff wurden 0.0526 g Cu₂S und 0.2588 g Sb₂S₃ erhalten. Von diesem letzten verloren 0.1910 g bei Erwärmung in CO₂ 0.0226 g.

Diesen Analysen zufolge besteht der Niederschlag aus Cupriantimonit von der Formel: CuSb₂O₄.

Ein Präparat von derselben Formel wird von BERZELIUS³ erwähnt, aber er führt keine Darstellungsweise an.

¹ ROSE, *Handb. der anal. Chem.* (6. Aufl. 1867) 1, 429.

² PILLITZ, *Z. anal. Chem.* (1882) 21, 27, 496.

³ BERZELIUS, *Lehrb. d. Chem.* (3. Aufl. 1835) 4, 581.

Cupriantimonit kann mittels einer alkalischen Lösung von Kaliumantimonyltartrat dargestellt werden. Löst man 15 Teile von diesem Stoffe in 300 Teilen 8%iger Kaliumhydroxylösung auf und setzt zu dieser Lösung 2 Teile krystallisiertes Kupfersulfat in verdünnter wässriger Lösung, so scheidet die blaue Flüssigkeit nach kurzem Stehen einen hellgrünen Niederschlag von Cupriantimonit aus.

Cupriantimonit bildet ein hellgrünes Krystallmehl. Es verliert bei mäßiger Erwärmung im Tiegel ohne Deckel zunächst etwas Antimonoxyd, welches sich verflüchtigt; danach entzündet sich der Rest, und ein Gemenge von Antimontrioxyd und Kupferoxyd bleibt zurück. Bei Erwärmung ohne Zutritt der Luft enthält der Rest reduziertes Kupfer. Cupriantimonit ist in Salzsäure, Weinsäure und Citronensäure löslich.

Wird eine nicht zu starke Lösung von Eisenchlorid zu einer alkalischen Lösung des Antimontrioxyds gesetzt und das Ganze einen Tag hingestellt, so hat die Flüssigkeit sich meistens mehr oder weniger stark rötlich gefärbt. Eine erkennbare Menge von Eisen hat sich gelöst. Wird eine Lösung von Antimonoxyd in Kaliumhydroxyd angewandt, so ist die Fähigkeit des Eisens, in Lösung zu gehen, eine gröfsere, als wenn eine Lösung in Natriumhydroxyd benutzt wird. Es ist doch keine beständige Lösung. Mit Carbonaten des Calciums, Baryums, Strontiums, Magniums und Bleis geschüttelt, entfärbt sie sich bald. Bei Erwärmung fällt ein gelbbrauner Niederschlag nieder, der Eisen als Oxyd und Antimon als Trioxyd enthält. Das Verhältnis zwischen Eisen und Antimon in diesen Niederschlägen ist stark variabel. — Von stark rötlich gefärbten Lösungen wurden Präparate erhalten, in welchen 35—40% Eisen und 23—28% Antimon vorhanden waren.

Über das Verhältnis einer Lösung von Kaliumpermanganat gegen eine alkalische Lösung von Antimontrioxyd ist von REYNOSO¹ berichtet worden; er führt jedoch blofs an, dafs eine Reduktion des Kaliumpermanganats stattfindet. Hierzu kann bemerkt werden, dafs der Niederschlag bedeutende Mengen von Antimon enthalten kann. Das Mangan ist als Peroxyd und das Antimon als Trioxyd zugegen, aber die Menge von diesen beiden Elementen ist stark

¹ REYNOSO, *Chem. Centralbl.* 1851, 528.

variabel. Ich habe in verschiedenen Präparaten 21—31% Mangan und 23—28% Antimon gefunden.

Die alkalische Antimonlösung reduziert gelöste Chromate, so daß sich Chromoxydverbindungen bilden.

Wird endlich eine Lösung von Stannochlorid zum Überschufs der alkalischen Antimonoxydlösung gesetzt, so daß das ausgefällte Stannohydroxyd sich wieder löst, so erhält man bei Erwärmung einen grauschwarzen Niederschlag, der nebst einer geringen Menge von Zinn nur freies Antimon enthält. Bei passender Konzentration und Erwärmung setzt sich das Antimon als ein Metallspiegel auf der Seite des Glases ab. Während in den oben angeführten Reaktionen die alkalische Antimonoxydlösung oxydiert wird, ist hier das Verhältnis umgekehrt; hier wird die Antimonverbindung reduziert.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der Universität, Februar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1899.

Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums.

Von

R. DIETZ.

Mit 2 Figuren im Text.

Über die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums liegen in der Litteratur neben einzelnen Angaben älterer Chemiker fast ausschließlich solche von ETARD¹ vor. Diese Forscher haben bei ihren Bestimmungen nur zum geringsten Teil Rücksicht auf die Hydratzustände genommen. Obwohl man seit langer Zeit weiß, daß die Löslichkeit chemischer Individuen je nach ihren Molekularzuständen verschieden sein kann, haben doch erst die neueren grundlegenden Untersuchungen über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen festen und flüssigen Stoffen und die Einführung des Begriffes „Übergangspunkt“ ein allgemeineres Verständnis für diese Verschiedenheiten ermöglicht. Für die Salzhydrate haben insbesondere die Arbeiten von ROOZEBOOM² über das Calciumchlorid und Eisenchlorid gezeigt, wie sehr die Löslichkeit durch die verschiedenen Hydratzustände beeinflusst wird, und welche Hilfsmittel anzuwenden sind, dieselben zu kennzeichnen. Unter den zahlreichen von VAN'T HOFF und MEYERHOFFER³ auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen möge hier die in neuester Zeit erschienene Arbeit über das Magnesiumchlorid hervorgehoben werden.

Im Anschluß an die genannten und ähnliche frühere Untersuchungen über die Metallsalze schien es wünschenswert, die Lös-

¹ *Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 503.

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) 4, 83; (1892) 10, 477.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 27, 75.

lichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums aufs neue einer Untersuchung zu unterwerfen, bei der die Kenntnis der in Betracht kommenden Salzmodifikationen als Grundlage diene.

I. Zinksalze.

A. Zinkchlorid.

Wasserfreies Zinkchlorid erhält man durch Destillation von Zinksulfat mit Kochsalz oder durch ähnliche pyrogene Prozesse, welche bei Abwesenheit des Wassers ausgeführt werden. Das Zinkchlorid des Handels enthält immer Wasser, und LORENZ¹ hat gezeigt, wie schwierig dasselbe daraus zu entfernen ist.

Durch Lösen von Zink in Salzsäure und Abdampfen der Lösung zur Trockne erhält man stets basische Produkte, welche sich in Wasser nicht klar lösen. Läßt man aber eine 86%ige neutrale Lösung von Zinkchlorid² bei 50° über Phosphorsäureanhydrid verdunsten, so entstehen kleine, schiefwinkelige, vierseitige, beiderseits pyramidenförmig zugespitzte doppelbrechende Kryställchen von neutralem wasserfreiem Zinkchlorid

Berechnet für ZnCl_2 :		Gefunden:	
		I.	II.
Zn	47.79	46.76	47.53 %
Cl	52.21	—	52.46 „
100.00			99.99 %

Eine Verwechselung mit basischem Salz erscheint dadurch ausgeschlossen, daß die Krystalle sich in jeder beliebigen Menge Wasser ohne jede Trübung auflösen. Es scheint, daß diese Bildungsweise von wasserfreiem neutralen Zinkchlorid in wässriger Lösung bisher nicht bekannt gewesen ist, wenigstens ist in den Handbüchern der Chemie darüber nichts zu finden.

Wasserfreies Zinkchlorid ist sehr hygroskopisch; es verbindet sich, wie bekannt, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung mit Wasser unter Bildung von Hydraten. Von diesen sind in der Litteratur angegeben: $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

¹ Z. anorg. Chem. 10, 78.

² Die Neutralität wurde durch Zusatz von Salzsäure zu basischem Salz so hergestellt, daß die Lösung auch beim Verdünnen mit viel Wasser klar blieb, auf Congopapier aber keine saure Reaktion zeigte.

Ersteres ist von SCHINDLER,¹ die anderen sind von ENGEL² beschrieben.

Das Salz mit 1 Mol. Wasser erhielt SCHINDLER aus einer mit konzentrierter Salzsäure versetzten syrupdicken Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid. Der Mangel näherer Angaben über die Konzentration der Lösung erschwerte die Wiederholung des Versuches.

Aus einer solchen Lösung erhielt ich stets das Salz mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Die Analysenzahlen SCHINDLERS: Zn 39.80%, Cl₂ 43.81%, H₂O 16.39% lassen erkennen, daß dieselben eher dem Salz mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser: Zn 39.87%, Cl₂ 43.56%, H₂O 16.57% entsprechen; es ist daher auch wahrscheinlich, daß derselbe ebenfalls dieses Salz in Händen gehabt hat.

Versuche, ohne Salzsäure zu dem Monohydrat zu gelangen, ergaben folgendes:

Läßt man eine in der Hitze hergestellte 86%ige Lösung von wasserfreiem neutralen Zinkchlorid langsam abkühlen, so erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur übersättigte Lösung, die nach einigen Stunden durch Reiben mit einem Glasstab zur Krystallisation gebracht werden kann. Das ausgeschiedene Salz ist nicht immer die gewünschte Modifikation mit einem Molekül Wasser, da diese, wie später erörtert wird, nur in labilem Zustand besteht. Ist dasselbe jedoch einmal entstanden, so ist durch Einsäen kleiner Krystalle in eine auch nur 82% Zinkchlorid enthaltende Lösung eine reichliche Krystallisation zu bewerkstelligen. Die so erhaltenen Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop vollkommen einheitlich und bilden dünne sechseitige Täfelchen, die außerordentlich leicht an der Luft zerfielen und daher sehr schwer ganz trocken zur Analyse gebracht werden können. Letztere ergab daher einen kleinen Überschufs an Wasser, liefs aber keinen Zweifel, daß dem Salz die Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zukommt.

Berechnet für $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$:			Gefunden:		
		I.	II.	III.	
Zn	42.21	41.16	—	—	%
Cl	46.10	—	—	—	„
H ₂ O	11.69	—	13.51	12.94	„
<hr/>					
100.00 %					

¹ *Magaz. Pharm.* 36, 45.

² *Compt. rend.* 102, 1111.

Beim Erwärmen des Salzes ist bei 28° eine teilweise Schmelzung zu beobachten, zugleich erfolgt aber eine Ausscheidung eines Krystallpulvers, das als wasserfreies Zinkchlorid erkannt wurde: gefunden 46.92% Zn, berechnet 47.84% .

Durch diese Reaktion ist das Salz scharf unterschieden von dem mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, welches bei dieser Temperatur geschmolzen ist und eine klare Flüssigkeit darstellt.

Die Verbindung des Zinkchlorids mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser hat ENGEL sowohl als nicht zerfließlichen Anteil einer aus 79.9% igen Lösung wasserfreien Zinkchlorids erhaltenen Krystallmasse gewonnen, als durch Verdunsten einer Lösung im Exsiccator.

Das Salz kann schön krystallisiert erhalten werden durch Abkühlen einer 83% igen neutralen Lösung auf 0° . Dieselbe erstarrt zu einer festen Krystallmasse. Erwärmt man diese auf 20° , um etwa vorhandene wasserreichere Modifikationen auszuschließen und impft mit den verbleibenden Krystallen eine 81% ige Lösung, so erhält man große, schön ausgebildete Prismen, die an der Luft leicht zerfließen und bei 26° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Berechnet für $\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:	
		I.	II.
H_2O	16.57	17.60	17.14 %

Das Hydrat mit 2 Mol. Wasser erhielt ENGEL als den bei 16° zerfließlichen Anteil der oben erwähnten Lösung. Rein von Beimischungen anderer Hydrate ist dasselbe zu gewinnen durch Abkühlen einer 79% igen neutralen Lösung auf 0° und wie bei den vorhergehenden Modifikationen durch Übertragen einiger Krystalle in eine neue Lösung. Dasselbe bildet zusammenhängende Krystalllamellen, die bei 19° schmelzen.

Berechnet für $\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:	
		I.	II.
H_2O	20.98	22.36	21.69 %

Die Angabe ENGELS, das Hydrat mit 3 Mol. Wasser entstehe durch Abkühlen einer 74% igen Lösung auf 0° , konnte ich nicht bestätigen, da stets Krystalle erhalten wurden, die einen Gehalt an wasserfreiem Zinkchlorid von 74.30 , 74.45 , 74.91% zeigten, während das Trihydrat nur 71.57% erfordern würde. Man könnte geneigt sein, die Krystalle als ein Gemisch der Modifikationen mit 2 Mol. und 3 Mol. Wasser anzusehen. Die gut ausgebildeten Krystalle,

welche man bei den verschiedensten Darstellungen erhält und welche alle den gleichen Schmelzpunkt haben, weisen jedoch darauf hin, daß eine einheitliche Substanz vorliegt, und zwar das Hydrat $\text{ZnCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ mit 75.14% ZnCl_2 und 24.86% Wasser. Dasselbe bildet grofse rhombische Platten, die bei 13° schmelzen.

Wendet man aber, wie ENGEL bei seinem ersten Versuch auch angiebt, eine 70.5%ige Lösung an und kühlt dieselbe statt 24 Stunden auf 0° 2—3 Stunden auf -10 bis -15° ab, so krystallisieren grofse, würfelähnliche, dem Kochsalz ähnlich geschichtete Krystalle aus, die den angegebenen Schmelzpunkt bei 7° zeigen und das Hydrat mit 3 Mol. Wasser darstellen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	28.43	28.76 %

Die Existenz der Salzmodificationen: ZnCl_2 , $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ist also vollkommen bestätigt worden; außerdem wurde das Hydrat mit $2\frac{1}{2}$ Wasser ermittelt. Ob noch ein wasserreicheres Salz besteht, habe ich nicht feststellen können.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen, die ETARD ausgeführt hat, geht derselbe von dem Hydrat mit 2 Mol. Wasser aus. Er hat Lösungen erhalten, deren Salzgehalt um 10 bis 15% geringer ist als derjenige der von mir hergestellten Lösungen; dieselben waren demnach nicht gesättigt. Als Kurven giebt er zwei Gerade an, deren eine von -20 bis 0° , deren andere von 0 bis $+42^\circ$ verläuft. Für einen Knick bei 0° habe ich keinen Anhalt gewinnen können.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der verschiedenen Modificationen wurden nach bekannten Methoden durch Schütteln der im Überschuß vorhandenen fein gepulverten Substanz mit Wasser während 1—2 Stunden ausgeführt.¹ Das Gleichgewicht wurde so stets durch Lösen des Salzes erreicht, eine Übersättigung daher ausgeschlossen. Nach freiwilliger Ablagerung des überschüssigen Salzpulvers wurde die Lösung mit einer Pipette in verschließbare Platingefäße gebracht, gewogen, mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft und bis zur beginnenden Rotglut erhitzt.

¹ Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, daß diese Zeit zur Sättigung genügte.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die erhaltenen Werte der einzelnen Bestimmungen.

Es enthielten die gesättigten Lösungen:

von	bei t	Gramm ZnCl_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. ZnCl_2	
$\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-5°	64.50	4.24	
"	0°	67.58	3.62	
"	$+7^\circ$	71.57	3.00	Schmpkt.
$\text{ZnCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$(0^\circ$	67.42	3.65)	
"	$+8^\circ$	71.96	2.94	
"	$+13^\circ$	75.14	2.50	Schmpkt.
$\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$(0^\circ$	67.56	3.62)	
"	$+10^\circ$	73.70	2.69)	
"	$+19^\circ$	79.07	2.00	Schmpkt.
$\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$(0^\circ$	67.45	3.64)	
"	$(+10^\circ$	73.65	2.69)	
"	$+20^\circ$	80.08	1.88	
"	$+26^\circ$	83.43	1.50	Schmpkt.
$\text{ZnCl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$	0°	74.33	2.60	
"	$+11^\circ$	78.25	2.10	
"	$+27^\circ$	84.61	1.37	
ZnCl_2	$+15^\circ$	79.12	1.99	
"	$+20^\circ$	81.19	1.75	
"	$+41^\circ$	82.21	1.63	
"	$+60^\circ$	83.51	1.49	
"	$+100^\circ$	86.01	1.23	

In der folgenden Kurventafel (Fig. 1) sind die Löslichkeitsbestimmungen graphisch dargestellt, wozu das in der gesättigten Lösung vorhandene Verhältnis der Wassermoleküle zu einem Molekül Salz benutzt worden ist.

Die Löslichkeit des wasserfreien Zinkchlorids ist also wesentlich verschieden von derjenigen der wasserhaltigen Salze. Sie nimmt gegenüber diesen nur wenig mit steigender Temperatur zu. Von $+23^\circ$ an befindet sich das Salz im stabilen Zustand. Unterhalb dieser Temperatur ist es labil, die Löslichkeit jedoch bis $+20^\circ$ noch zu verfolgen; bei niedrigerer Temperatur geht es schnell durch Aufnahme von Wasser in das Hydrat mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser über.

Das Salz mit 1 Mol. Wasser unterscheidet sich von den wasserreicheren Hydraten durch seine größere Löslichkeit. Es ist nur im

labilen Zustände vorhanden. Die Löslichkeit desselben ist jedoch von 0 bis $+27^{\circ}$ gut zu verfolgen, da die Aufnahme von Wasser sehr langsam vor sich geht und es einiger Tage bedarf, bis eine Umsetzung in das Salz mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser erfolgt ist. Unterhalb 0° findet aber eine schnelle Wasseraufnahme statt, und oberhalb 27° tritt schon in kürzester Zeit eine Spaltung unter Abscheidung von wasserfreiem Zinkchlorid ein.

Die Löslichkeit des Hydrats mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser nimmt mit steigender Temperatur rasch zu bis zum Schmelzpunkt bei 26° . Von 23° an ist dasselbe im labilen Zustand, eine Umsetzung in das wasserfreie Salz aber nach stundenlangem Halten des geschmolzenen Hydrats auf 26° nicht wahrzunehmen gewesen. Nur der Zusatz eines Krystalles wasserfreien Zinkchlorids veranlasste beim Reiben eine Trübung durch ausgeschiedenes wasserfreies Salz.

Mol. Wasser auf 1 Mol. wasserfreies Salz.

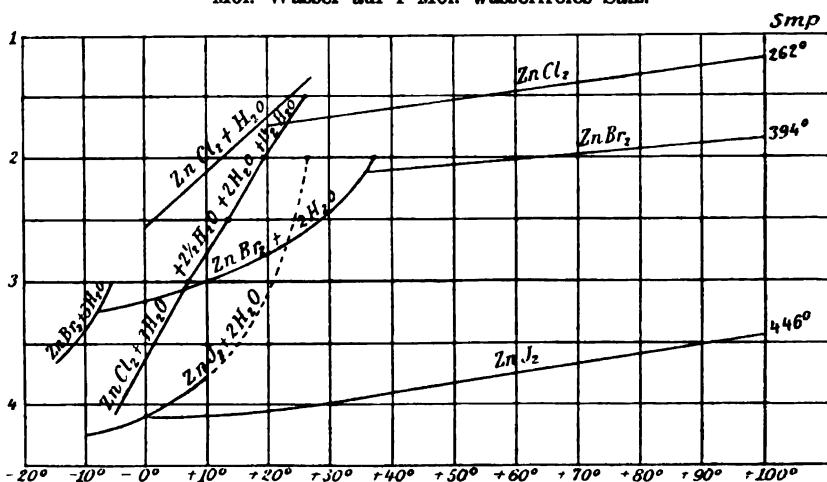


Fig. 1.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der wasserreicheren Hydrate ergaben fast die gleiche Löslichkeit mit dem vorhergehenden. Man hat vielfach beobachtet, daß die wasserärmeren Salzhydrate eine mit steigender Temperatur weniger steil ansteigende Löslichkeitskurve besitzen als die wasserreicheren. Bei dem Zinkchlorid gilt dies auch augenscheinlich für das Anhydrid und das Monohydrat gegenüber den wasserreicheren Hydraten. Zwischen diesen letzteren sind die Unterschiede nicht so leicht wahrnehmbar; sie sind aber auch hier vorhanden.

Geht man von der Löslichkeit des Hydrats $\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ aus und betrachtet die Schmelzpunkte der einzelnen Hydrate als deren Übergangspunkte, so würde sich die Löslichkeit des Zinkchlorids von -5° bis $+26^\circ$ in einer bei $+7^\circ$, 13° und 19° gebrochenen Linie darstellen, deren Kurvenstücke mit abnehmendem Wassergehalte des Salzes an Steilheit mehr und mehr verlieren. Die Winkel, unter welchen sich die Einzelkurven schneiden, betragen jedoch nur einige Grade, so daß die gebrochene Linie im Ganzen nur wenig gekrümmt erscheint.

Ob thatsächlich die bezeichneten Schmelzpunkte mit den Übergangspunkten zusammenfallen, bzw. wieviel Temperaturgrade die Abweichung beträgt, ist nicht mit Sicherheit festgestellt worden.

Die genaue Ermittlung der Einzelkurven würde gerade in der Nähe der Schmelzpunkte besondere Schwierigkeiten machen. Man konnte die Löslichkeit eines Hydrats erheblich unterhalb des Schmelzpunktes von wasserreicherem Salze verfolgen, ohne daß innerhalb mehrerer Stunden ein merklicher Übergang in das letztere erfolgte. Vermutlich braucht der Übergang zu seiner Vollendung eine sehr lange Zeit, dem geringen Löslichkeitsunterschied der Salzmodifikationen entsprechend.

Der Einfluß des Krystallwassers auf die Löslichkeit des Zinkchlorids, welcher für das erste Molekül Wasser bedeutend ist, verringert sich also für die weiter eintretenden Wassermoleküle, so daß den wasserreicheren Hydraten beinahe die gleiche Löslichkeit zukommt.

B. Zinkbromid.

Bis vor kurzer Zeit war dieses Salz nur in wasserfreiem Zustand bekannt. Beim Verdampfen einer durch Behandeln von Zink oder Zinkoxyd mit wässriger Bromwasserstoffsäure erhaltenen Lösung des Salzes entsteht eine krystallinische Masse, die wie das Zinkchlorid stets basisches Salz enthält. Neutrales Zinkbromid in Form kleiner, harter Oktoëder erhält man durch Auskrystallisieren einer übersättigten neutralen Lösung bei $+38$ bis 40° , die wie beim Zinkchlorid angegeben hergestellt wurde.

Berechnet für ZnBr_2 :

Gefunden:

		I	II
Zn	28.88	28.06	28.57 %
Br	71.12	70.50	— „
	100.00 %		

Das Salz ist außerordentlich leicht zerfließlich und löst sich in Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu einer klaren Lösung.

Von Hydraten des Zinkbromids hat vor einigen Monaten LUBARSKY¹ ein solches mit 3 Mol. Wasser beschrieben. Als mir dies bekannt wurde, hatte ich bereits dasselbe Hydrat analysiert und außer diesem noch ein Hydrat mit 2 Mol. Wasser ermittelt.

Kühlt man eine 86%ige Lösung von wasserfreiem neutralen Zinkbromid auf 0° ab, so bleibt dieselbe bei ruhigem Stehen einige Stunden übersättigt. Dann beginnt eine Ausscheidung von Krystallen, die äußerst langsam wachsen; dieselben bestehen aus aneinander-
gelagerten rhombischen Tafeln. Regt man aber in der kalten, übersättigten Lösung die Krystallisation durch Reiben mit einem Glasstab an, so entstehen kleine, einzelne, oktaëdrische Krystalle derselben Zusammensetzung, entsprechend der Verbindung $\text{ZnBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:			Gefunden:		
		I.	II.	III.	
Zn	24.90	25.13	—	—	%
Br	61.30	60.82	—	—	„
H ₂ O	13.80	14.48	14.30	14.23	„
<hr/>					
100.00 %					

Das Salz ist an der Luft außerordentlich leicht zerfließlich, in gut geschlossenen Gefäßen aber haltbar. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes darf man nur sehr wenig Substanz verwenden. Dieselbe schmilzt dann bei 37° zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich jedoch schnell trübt. Beim Erwärmen größerer Mengen ist der Schmelzprozeß unvollständig, denn es tritt während desselben bei etwa 36°, zumal beim Umrühren eine Ausscheidung eines Krystallpulvers von wasserfreiem Zinkbromid ein.

Läßt man eine 80%ige Lösung neutralen wasserfreien Zinkbromids einige Stunden in einer Kältemischung bei -25° ruhig stehen, so scheiden sich neben warzenförmigen Krystallmassen vereinzelte kleine nadelförmige Kryställchen aus. Die warzenförmigen Ausscheidungen bestehen vermutlich aus einem Kryohydrat. Der Schmelzpunkt des Eises in der Lösung liegt bei -22°. Leitet man

¹ Journ. russ. phys. chem. Ges. 28, 470.

nun die Krystallisation so, daß dieses soeben zum Schmelzen gebracht wird, so wachsen die nadelförmigen Kryställchen langsam zu ansehnlichen prismatischen Säulen aus. Dieselben in einem mit einer Kältemischung umgebenen Rohr abgesaugt und durch Abpressen mit kaltem Fließpapier von der Lauge befreit, schmolzen bei -5° und entsprachen der Zusammensetzung $\text{ZnBr}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Zn	28.80	28.52	—	— %
Br	57.34	57.10	—	— „
H ₂ O	19.86	—	20.10	19.71 „
100.00 %				

Ein Hydrat dieser Zusammensetzung hat, wie bereits bemerkt, LUBARSKY beschrieben. Der von ihm angegebene Schmelzpunkt $-2\frac{1}{2}^{\circ}$ ist nach meinen Beobachtungen zu hoch. Ganz reine Substanz der verschiedensten Herstellung schmolz stets bei -5° .

Man kann also für das Zinkbromid leicht die drei Zustände ZnBr_2 , $\text{ZnBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnBr}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ beobachten. Ein Monohydrat habe ich nicht auffinden können, ebensowenig Hydrate mit $1\frac{1}{2}$ oder $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, welche den betreffenden Hydraten des Zinkchlorids entsprechen würden.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der verschiedenen Modifikationen ergaben folgende Resultate, die von den ETARD'schen Bestimmungen durch einen Mehrgehalt von 3 bis $11\frac{1}{2}\%$ Salz abweichen.

Siehe die Tabelle auf S. 250.

Die Löslichkeit ist also entsprechend den drei Zuständen: ZnBr_2 , $\text{ZnBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnBr}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ eine veränderliche.

Die Löslichkeitskurven (Fig. 1) schneiden sich im Gegensatz zu den Angaben ETARDS, der als Kurve eine gerade Linie angiebt, bei -8° und $+35^{\circ}$ unter beträchtlichem Winkel. Eine Weiterführung der Kurven, sowohl des wasserfreien Salzes unterhalb $+35^{\circ}$ als des Dihydrats unterhalb -8° , war nicht ausführbar, da die Aufnahme von Wasser unter Bildung des Di-, bzw. Trihydrats so schnell erfolgt, daß Löslichkeitsbestimmungen unmöglich waren. Die stabilen Zustände entsprechen bis -8° dem Salz mit $3\text{H}_2\text{O}$, von -8° bis $+35^{\circ}$ dem Salz mit $2\text{H}_2\text{O}$, darüber dem Anhydrid.

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	Gramm ZnBr_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. ZnBr_2	
$\text{ZnBr}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-15°	77.13	3.70	Schmpkt.
"	-10°	78.45	3.43	
"	-5°	80.64	3.00	
$\text{ZnBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-8°	79.06	3.31	
"	0°	79.55	3.21	
"	$+13^\circ$	80.76	2.98	Schmpkt.
"	$+25^\circ$	82.46	2.66	
"	$+30^\circ$	84.08	2.36	
"	$+37^\circ$	86.20	2.00	
ZnBr_2	$+35^\circ$	85.45	2.13	
"	$+40^\circ$	85.53	2.11	
"	$+60^\circ$	86.08	2.02	
"	$+80^\circ$	86.57	1.94	
"	$+100^\circ$	87.05	1.86	

C. Zinkjodid.

Auch das Zinkjodid war bis vor kurzer Zeit nur in wasserfreiem Zustande bekannt. Vor einigen Monaten hat LUBARSKY¹ ein Hydrat mit 4 Mol. Wasser beschrieben. Ein solches habe ich nicht auffinden können, dagegen ist es gelungen, ein Hydrat mit 2 Mol. Wasser darzustellen.

Aus einer bei 100° gesättigten Lösung, entsprechend einem Gehalt von ca. 83.5%, von wasserfreiem neutralen Zinkjodid erhält man bei Zimmertemperatur das Anhydrid ZnJ_2 . Geschieht die Abkühlung der übersättigten Lösung aber bei -8° , so scheiden sich nach einigen Stunden Krystalle ab, die wie das wasserreichere Zinkbromid gewonnen und analysiert wurden. Dieselben haben die Zusammensetzung: $\text{ZnJ}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:			Gefunden:	
		I.	II.	III.
Zn	18.31	18.17	—	— %
J	71.55	71.35	—	— "
H_2O	10.14	—	11.05	10.38 "
100.00 %				

¹ Journ. russ. chem. Ges. 28, 470.

Das Salz bildet bei langsamem Ausscheiden prismatische Säulen, ist an der Luft leicht zerfließlich und bei gewöhnlicher Temperatur auch im geschlossenen Rohr nicht haltbar.

Erwärmt man dasselbe im Schmelzröhrchen, so geht eine Umsetzung, ohne daß vollständiges Schmelzen eintritt, bei ca. 27° vor sich. Das ausgeschiedene Salz ist wasserfreies Zinkjodid.

Die Umsetzung des Hydrats geht äußerst leicht von statten; schon bei 0° ist die Neigung vorhanden, zu zerfallen, denn man kann durch Stören der Krystallisation, auch wenn schon wasserhaltige Krystalle vorhanden sind, die Umsetzung in wasserfreies Salz sofort hervorrufen. Zur Gewinnung und Erhaltung reiner Substanz ist daher eine niedrige Temperatur erforderlich.

Ein wasserreicheres Hydrat konnte nicht erhalten werden, selbst beim Abkühlen übersättigter Lösungen auf -30° während mehrerer Stunden.

Die Löslichkeit des Dihydrats und des Anhydrids wurde bestimmt mit folgendem Ergebnis.

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	Gramm ZnJ_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. ZnJ_2	
$\text{ZnJ}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-10°	80.50	4.29	
"	-5°	80.77	4.22	
"	0°	81.16	4.12	
"	$+10^{\circ}$	82.06	3.87	
"	$+22^{\circ}$	83.12	3.60	
"	$+27^{\circ}$	89.52	3.00	Schmelzpkt.
ZnJ_2	0°	81.11	4.13	
"	$+18^{\circ}$	81.20	4.10	
"	$+40^{\circ}$	81.66	3.98	
"	$+60^{\circ}$	82.37	3.79	
"	$+80^{\circ}$	83.05	3.63	
"	$+100^{\circ}$	83.62	3.48	

ETARD giebt den Salzgehalt der Lösung bei -5° auf 74% an, bei den höheren Temperaturen erhielt er den meinen annähernde Werte.

Die Bestimmungen der Löslichkeit des Hydrats oberhalb 0° mußten wegen der leichten Spaltung desselben in sehr kurzer Zeit, 10 bzw. 4 Min., bewerkstelligt werden, so daß die Zahlen wohl

etwas zu niedrig ausgefallen sein dürften. Andererseits ist die Verfolgung der Kurven des wasserfreien Zinkjodids unterhalb 0° nicht gelungen, da stets eine Wasseraufnahme stattgefunden hatte. Bis 0° ist also das Salz mit 2 Mol. Wasser, oberhalb 0° das Anhydrid im Zustande der Stabilität. Einen Knick der Kurve bei $+17^{\circ}$, den ETARD gefunden, konnte ich nicht bestätigen.

Die erhaltenen Löslichkeitskurven sind in Fig. 1 zusammengestellt; dieselben schliessen sich den Beobachtungen von DE COPPET¹ über die Löslichkeit der Alkalihalogene an. Wie bei diesen ist die Löslichkeit der wasserhaltigen Modifikationen mit wachsender Temperatur eine schnell zunehmende, während diejenige der wasserfreien Salze beinahe proportional der Temperatur wächst. Die Kurven der letzteren laufen in fast gerader Richtung, schwach aufwärts gekrümmt, auf den Schmelzpunkt der Verbindung zu. Dieser bleibt während des ganzen Verlaufes der Kurven insofern maßgebend, als dem Zinkchlorid mit dem niedrigsten Schmelzpunkte (262°) überall die größte, dem Jodzink mit dem Schmelzpunkte: 446° die geringste Löslichkeit zukommt, während das Bromid mit dem Schmelzpunkt: 394° in der Mitte steht.

Diese Regelmäßigkeit würde vermutlich sich auch auf die niedrigeren Temperaturen ausdehnen, wenn nicht die auftretenden schwerer löslichen Hydrate der Stabilität des Anhydridsystems ein Ende bereiteten. Infolge dieser wechselnden Hydratzustände hört hier die Vergleichbarkeit auf, und die einzelnen Salze wechseln bei verschiedenen Temperaturen ihren Ort in der Reihenfolge der Löslichkeit je nach der Zusammensetzung und den Eigenschaften der gerade vorhandenen Hydrate.

Man kann aus diesem Beispiel ersehen, wie sehr das „Krystallwasser“ die Natur der Verbindungen zu verändern vermag, und wie unrichtig es ist, dasselbe als einen nebensächlichen Bestandteil der Salze zu betrachten.

Ein naheliegender Vergleich der Zinksalze mit den analogen Salzen verwandter Metalle, z. B. des Magnesiums, scheitert ebenfalls am „Krystallwasser“. Die Halogenverbindungen dieses Metalls bilden mit 6 und 8 Mol. Wasser krystallisierte Hydrate, während die gleiche Menge Wasser mit den entsprechenden Zinksalzen ungesättigte Lösungen ergibt.

¹ *Ann. Chim. Phys.* (1883) **30**, 411.

BODLÄNDER¹, welcher vor kurzer Zeit eine Beziehung der Löslichkeit von Salzen zu ihrer Bildungswärme gefunden hat, erwähnt in seinen Tabellen auch die Halogensalze des Zinks, ohne jedoch für die beobachtete Löslichkeit numerische Werte einzusetzen. Da man es bei Zimmertemperaturen für das Zinkchlorid mit Hydraten zu thun hat, für welche BODLÄNDER's Regeln nur beschränkte Gültigkeit haben, so sei hier nochmals daran erinnert, daß die Löslichkeiten der 3 Salze von etwa 35° ab eindeutig und mit einander vergleichbar sind.

II. Cadmiumsalze.

A. Cadmiumchlorid.

Das wasserfreie Cadmiumchlorid verbindet sich, wie das Zinkchlorid, unter Wärmeentwicklung mit Wasser unter Bildung von Hydraten. Nach von HUAER² existiert ein solches mit 2 Mol. Wasser. PICKERING³ und COHEN⁴ haben ein Hydrat mit 1 Mol. Wasser erhalten. Es ist mir nicht gelungen, das erstere Salz wiederzugewinnen; dagegen habe ich außer dem Monohydrat die beiden Hydrate: $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ zu isolieren vermocht.

Läßt man eine 58%ige Lösung von Cadmiumchlorid bei 38 bis 40° verdunsten, so scheiden sich lange, seidenglänzende, durch die ganze Flüssigkeit reichende Nadeln ab von der Zusammensetzung $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Cd	55.72	55.71	55.70	— %
Cl	35.93	—	—	— "
H ₂ O	8.95	—	—	9.32 "
<hr/>				
100.00 %				

Das Salz verliert seinen Wassergehalt bei 100° nur langsam; erst bei 120—130° ist eine schnelle und vollständige Entwässerung zu erreichen.

Beim Auskrystallisieren einer der obigen gleich konz. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entstehen große, durchsichtige, schiefwinkelige Krystalle, die des öfters säulenförmig ausgebildet sind,

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 1. 55.

² *Wiener Akad. Ber.* 13, 449. 15, 23. 17, 331.

³ *Journ. Chem. Soc.* 1887, 75.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 71.

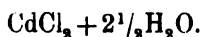
meist aber einzelne vollkommen entwickelte Krystalle darstellen; dieselben wachsen beim freiwilligen Verdunsten zu einer Gröfse von mehreren Centimetern aus; an der Luft verwittern sie leicht, ohne zu zerfallen.

Zur Analyse gelangten einerseits vollkommen klare Krystalle, bei denen ein Einschlufs von Wasser sicher nicht vorhanden war, andererseits solche, bei denen sich schon stark verwitterte Stellen zeigten. Die Zusammensetzung derselben entsprach der Formel: $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet für $\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:	Berechnet für $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:	I.	II.	Gefunden:				
Cd	51.15	49.12	—	—	49.11	48.91	—	%	
Cl	32.40	31.14	—	—	31.07	—	—	„	
H_2O	16.45	19.74	19.81	19.70	—	—	18.90	„	
	100.00	100.00 %							

Nach diesen Zahlen ist es unzweifelhaft, dafs das Salz $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthält.

Herr Dr. Fock hatte die Güte, Krystalle dieser Verbindung einer Messung zu unterziehen; die mir freundlichst mitgetheilten Resultate füge ich hier an.



Krystallsystem: monoklin

$$a : b : c = 1.774 : 1 : 1.1124$$

$$\beta = 84^\circ 12'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}OP$, $a = \{100\} \infty P\infty$, $b = \{010\} \infty P\infty$, $p = \{111\} - P$, $o = \{\bar{1}11\} + P$ und $n = \{210\} \infty P2$.

Die Krystalle sind bis zu mehreren Centimetern grofs und zeigen unter einander meist recht verschiedenen Habitus. Von den angegebenen Formen treten $p = \{111\}$, $o = \{\bar{1}11\}$ und $c = \{001\}$ regelmäfsig auf, und zwar gewöhnlich gleichmäfsig vorherrschend, nicht selten freilich auch in verzerrter Ausbildung. Die Pinakone $a\{100\}$ und $b = \{010\}$ erscheinen dagegen mehr untergeordnet oder fehlen auch wohl ganz.

Das Prisma $n = \{210\}$ wurde nur an zwei Individuen in geringer Ausdehnung aufgefunden.

Beobachtet:	Berechnet:
$c : p = (001) : (111) = 52^{\circ} 58'$	—
$c : o = (001) : (\bar{1}11) = 58^{\circ} 5'$	—
$p : o = (111) : (\bar{1}11) = 64^{\circ} 39'$	—
$p : p = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 74^{\circ} 54'$	$74^{\circ} 57'$
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) = 80^{\circ} 25'$	$80^{\circ} 38'$
$c : a = (001) : (100) = 84^{\circ} 19'$	$84^{\circ} 12'$
$p : a = (111) : (100) = 54^{\circ} 58'$	$54^{\circ} 54'$
$o : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00) = 60^{\circ} 15'$	$60^{\circ} 27'$
$m : m = (210) : (\bar{2}\bar{1}0) = 60^{\circ} 25'$	$60^{\circ} 43'$
$m : c = (210) : (001) = 85^{\circ} 10'$	$85^{\circ} 0'$
$m : p = (210) : (111) = 41^{\circ} 17'$	$41^{\circ} 11'$
$m : p = (210) : (\bar{1}\bar{1}1) = 84^{\circ} 15'$	$84^{\circ} 21'$
$m : o = (\bar{2}10) : (\bar{1}11) = 36^{\circ} 41'$	$36^{\circ} 31'$
$m : o = (\bar{2}10) : (\bar{1}\bar{1}1) = 79^{\circ} 2'$	$79^{\circ} 7\frac{1}{2}'$

Spaltbarkeit deutlich nach $c\{001\}$.

Ebene der optischen Axen: Symmetrieebene.

Erste Mittellinie angenähert normal zu $c\{001\}$, wenige Grade nach vorn im stumpfen Winkel β geneigt.

2 E = ca. 100° in Luft.

2 E = $53^{\circ} 30'$ in Glas für Na-Licht. (FUESS-ADAM'scher Apparat). Dispersion der Axen nicht merklich.

Überläßt man eine 50—52% wasserfreien Salzes enthaltende Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung, so entstehen Drusen derber Nadeln, die beim Berühren mit einem Glasstab oder Umschütteln der Lösung sich schnell umsetzen in kleine Kryställchen der obenerwähnten rhombischen Form. Es liegt also hier eine äußerst labile Form eines Salzes, vor und es gelingt auch nicht immer, dasselbe zu erhalten. Die Isolierung der Krystalle ist daher erschwert, und die Zahlen der Analyse nur annähernd genau. Die Krystalle wurden schnell aus der Lösung genommen und zwischen Fließpapier möglichst von der Mutterlauge befreit. Dieselben enthielten:

21.86, 21.74, 21.41, 21.10% Wasser.

Es ist anzunehmen, daß der Wassergehalt etwas zu hoch gefunden wurde und dem Salz die Zusammensetzung $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zukommt. Es liegen dann 2 isomere Modifikationen desselben Hydrats vor. Beide verwittern an trockner Luft sehr leicht und gehen erwärmt

bei 36—38° ohne zu schmelzen unter Abscheidung von Wasser in das Hydrat mit 1 Mol. Wasser über.¹

Zur Darstellung des Cadmiumchlorids mit 4 Mol. Wasser kühlt man eine 56—58%ige Lösung wasserfreien Salzes auf —10° ab. Nach einiger Zeit beginnt eine Ausscheidung durchsichtiger, prismatischer Krystalle, die zu ansehnlicher Gröfse auswachsen. Dieselben in einer Kältemischung gut abgesaugt, zwischen kaltem Fließpapier sorgfältig geprefst, ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung $\text{CdCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
Cd	43.92	43.18	43.33	—	— %
Cl	27.84	27.18	—	—	— „
H ₂ O	28.24	—	29.35	29.08	28.89 „
	100.00				

Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur leicht zerfließlich und zerfallen zugleich unter Abscheidung kleiner Nadeln, die sich beim Reiben in die rhombischen Kryställchen von $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ umlagern.

Das Cadmiumchlorid schließt sich also hinsichtlich seiner Hydrate dem Zinkchlorid an; in beiden Fällen bestehen die Hydrate mit 1 und $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser; dagegen konnte für Hydrate mit $1\frac{1}{2}$ oder mit 2 Mol. Wasser kein Anhalt gefunden werden. Die Existenz einer Modifikation mit 4 Mol. Wasser, welche beim Cadmiumchlorid nachgewiesen wurde, erscheint auch für das Zinkchlorid nicht ganz ausgeschlossen.

Ein Hydrat des Cadmiumchlorids mit 5 Mol. Wasser, das von WOROBJEW² vor einigen Monaten beschrieben, welches oberhalb

¹ Es muß betont werden, daß die genaue Bestimmung des Krystallwassergehaltes leicht löslicher Salze eine recht schwierige Aufgabe ist, besonders dann, wenn Bruchteile von Molekülen in Frage kommen. Der Gehalt von $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ist gewählt worden, weil er, in naher Übereinstimmung mit den analytischen Resultaten, dem möglichst einfachen Fall entspricht, daß auf 2 Mol. Salz 5 Mol. Wasser kommen. Denkt man aber an das Cadmiumsulfat, wie oft dasselbe analysiert werden mußte, bevor der Gehalt $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser anerkannt wurde, so erscheint es auch nicht ganz ausgeschlossen, daß die Verhältnisse liegen wie bei diesem Salz, also 1 Mol. Cadmiumchlorid mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser vereinigt sind. Der Unterschied beider Wassergehalte würde nur $\frac{1}{16}$ betragen.

² *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 28, 458.

21.5 in ein solches mit 2 Mol. H_2O übergehen soll, habe ich nicht auffinden können.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgendes:

Es enthielten die gesättigten Lösungen:

von	bei t	Gramm CdCl_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. CdCl_2
$\text{CdCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	— 9°	43.58	13.16
„	0°	49.39	10.42
„	+ 10°	55.58	8.12
„	+ 15°	59.12	7.08
$\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (rhombisch)	— 10°	44.35	12.76
„	0°	47.37	11.15
„	+ 18°	52.53	9.15
„	+ 30°	56.27	7.90
„	+ 36°	57.91	7.39
$\text{CdCl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$	+ 10°	57.47	7.52
„	+ 20°	57.35	7.56
„	+ 40°	57.51	7.51
„	+ 60°	57.77	7.43
„	+ 80°	58.41	7.24
„	+ 100°	59.52	6.90

Da bei 110° der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt, Bestimmungen der Löslichkeit also bei höherem Druck vorgenommen werden müssen, ist von einer Weiterführung der Kurve abgesehen worden. Die Versuche, die Löslichkeit des Anhydrids unterhalb 100° zu bestimmen, führten zu keinem Resultat, da jedesmal Aufnahme von Krystallwasser unter Bildung von Monohydrat stattgefunden hatte.

ETARD bezieht seine Löslichkeitsbestimmungen auf wasserfreies Salz, ohne die Existenz der Hydrate zu erwähnen; er gelangt zu einer unregelmäßig gekrümmten Linie ohne Schnittpunkte, deren Verlauf und deren Knicke keineswegs in Übereinstimmung sind mit den von mir erhaltenen Ergebnissen.

Die Schnittpunkte der in Fig. 2 aufgeführten Kurven liegen bei -5° und $+34^\circ$. Die Stabilität der Salzmodifikationen kommt dementsprechend bis -5° dem Tetrahydrat, von -5° bis $+34^\circ$ dem Salz mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, darüber dem Monohydrat zu.

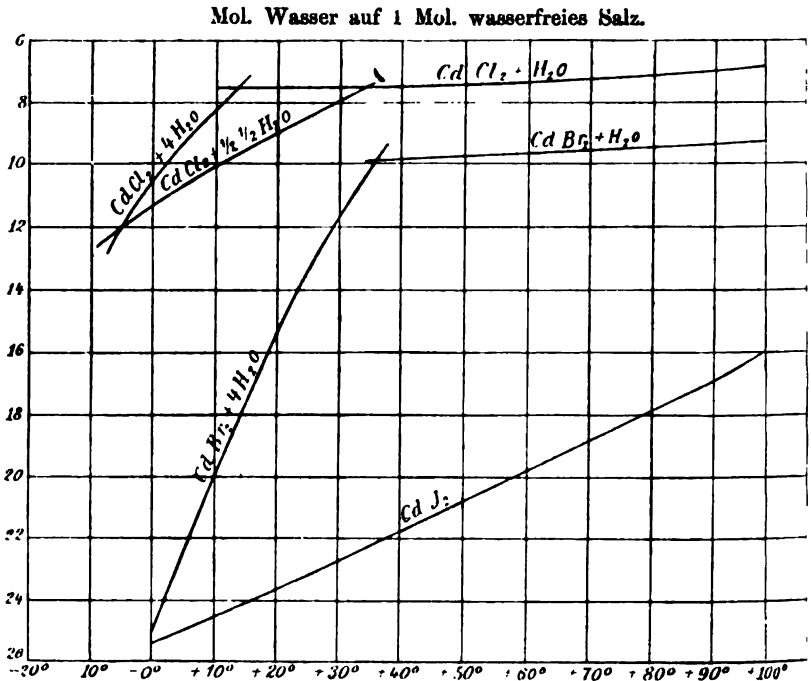


Fig. 2.

E. COHEN¹ hat bei seinen Bestimmungen der Umwandlungstemperaturen auf elektrischem Wege den Übergangspunkt zum Monohydrat bei 34.10° gefunden, KOOR² dilatometrisch bei $33-33.72^\circ$. Die Bestimmung des Übergangspunktes durch Löslichkeit stimmt also mit dem Werte COHEN's gut überein.

Während das Tetrahydrat noch bis $+15^\circ$ im labilen Zustande verfolgt werden kann, geht die Spaltung des rhombischen $2\frac{1}{2}$ -Salzes oberhalb 36° äußerst schnell vor sich, so daß eine Weiterführung der Kurve nicht möglich ist. Dagegen ist die Aufnahme von Wasser durch das Monohydrat nicht sehr energisch, so daß man die Löslichkeit dieses im labilen Zustande bis $+10^\circ$ noch gut bestimmen kann.

Man gelangt so bei $+12^\circ$ zu einem Schnittpunkte der Kurven der beiden labilen Salzmodifikationen. Ein direkter Übergang

¹ Zeitschr. phys. Chem. 14, 17.

² Ebendasselbst.

des Monohydrats in das Tetrahydrat oder umgekehrt, der hiernach nicht unmöglich erscheint, konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Eine Bestimmung der Löslichkeit der nadelförmigen Modifikation des Salzes mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser war nicht ausführbar, da der Übergang in das rhombische Salz beim Schütteln zu schnell erfolgt. Die Lösung, welche von den während einiger Stunden bei derselben Temperatur ausgeschiedenen Nadeln entnommen wurde, enthielt 54.35% CdCl_2 . In dieser Lösung schieden sich nach einigen Minuten freiwillig die leicht erkennbaren, kompakten Kryställchen des rhombischen Salzes aus, dessen gesättigte Lösung etwa 2% Salz weniger enthält.

Man hat es also mit 2 isomeren Modifikationen des Hydrats $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zu thun, von welchen die eine, die nadelförmige, leichter löslich und labil, die andere, die rhombische, schwerer löslich und bei Zimmertemperatur stabil ist.

Die stabile rhombische Form ist durch die oben zitierte krystallographische Untersuchung des Herrn FOCK definiert worden. Es ist wahrscheinlich, daß die meisten früheren Forscher, welche sich mit dem Cadmiumchlorid beschäftigten, diese Modifikation in Händen gehabt haben unter der falschen Voraussetzung, daß sie nur 2 Mol. Wasser enthalte. Insbesondere gilt dies für die Untersuchung von E. COHEN. Andererseits ist aber früher unter derselben Voraussetzung auch schon die labile Modifikation beobachtet worden. Herr Fock hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß er bereits im Jahre 1891¹ Krystalle des Cadmiumchlorids beschrieben hat, welche allem Anscheine nach mit der jetzt gefundenen nadelförmigen labilen Modifikation identisch sind. Die damals gemachte Annahme, daß die Substanz 2 Mol. Wasser enthalte, bedarf daher der Berichtigung.

Wie schon lange bekannt ist, besitzen die Cadmiumsalze Neigung zur Bildung komplexer Moleküle; man kann z. B. die von so vielen Seiten, zuletzt von MYLIUS und FUNK,² sowie KOHNSTAMM und COHEN³ festgestellte Formel des Cadmiumsulfats, $\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$, nicht anders verstehen als unter der Annahme, daß das Molekül des festen Salzes 3 Mol. CdSO_4 in Verbindung mit 8 Mol. Wasser

¹ *Zeitschr. Krystallographie* (1891) 19, 5.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 824.

³ *Ann. Phys. Chem.* (1898) 65, 344.

enthält. Die Existenz der Verbindung $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ beweist, daß auch das Hydrat des Cadmiumchlorids aus mindestens zwei Teilmolekülen zusammengesetzt ist; die Formel wird dann $(\text{CdCl}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Man wird diese Annahme auch für das Hydrat $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und für das Anhydrid machen müssen, denn es ist nicht wahrscheinlich, daß bei dem Austritt von Wasser das Molekül gespalten wird.

Das Gleiche gilt aber auch für das Zinkchlorid, da hier die Existenz, sowohl von $(\text{ZnCl}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ als von $(\text{ZnCl}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ festgestellt ist.

B. Cadmiumbromid.

Cadmiumbromid ist wasserfrei und als Tetrahydrat bekannt. Letzteres krystallisiert aus konzentrierten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur in langen, derben Nadeln aus, die in Berührung mit der gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur stabil sind, an trockener Luft aber schnell verwittern. Beim Erwärmen derselben ist bei $36\text{--}38^\circ$ eine deutliche Umbildung wahrzunehmen, ohne daß vollständige Schmelzung eintritt. Läßt man daher eine Lösung oberhalb 38° zur freiwilligen Verdunstung stehen, so erhält man nicht mehr das Tetrahydrat, sondern lange, seidenglänzende Nadeln mit einem Wassergehalt, welcher einer Verbindung $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
H_2O	6.21 %	8.21	6.87	6.54 %

In Berührung mit Wasser geht dasselbe unterhalb 36° außerordentlich leicht in das Tetrahydrat über. Erwärmt verliert es bei 100° nur sehr langsam, bei 145° leicht und vollständig sein Krystallwasser.

Die sorgfältigsten Versuche, ein dem Cadmiumchlorid mit $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ analoges Hydrat des Bromids zu erhalten, führten zu keinem Resultat. Es ist jedoch gelungen, aus den gemischten Lösungen beider Salze Krystalle mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zu erhalten, welche sowohl Chlorid, als Bromid enthalten; es würde nahe liegen, sie als isomorphe Mischung beider zu betrachten und anzunehmen, daß auch das Bromid selbst im stande ist, in der Modifikation mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser aufzutreten, daß diese Form aber erst einigermaßen beständig wird, wenn die Substanz einen Gehalt an Chlorid

besitzt. Für diese Auffassung spricht der Umstand, daß bereits aus Lösungen, welche auf 2 Teile Bromid 1 Teil Chlorid enthalten, die Krystalle mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser gewonnen werden können. Gleichwohl hat man es hier nicht mit isomorphen Mischungen, sondern mit einer bestimmten Doppelverbindung von der Zusammensetzung $(\text{CdCl}_2, \text{CdBr}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$ zu thun, denn die aus Lösungen mit wechselndem Verhältnis von Chlorid und Bromid gewonnenen Krystalle hatten stets die gleiche Zusammensetzung.

Berechnet für							
$(\text{CdCl}_2, \text{CdBr}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Cd	41.10	40.38	40.51	41.26	—	—	— %
Cl	13.03	13.10	—	—	—	—	„
Br	29.36	28.64	—	—	—	—	„
H ₂ O	16.50	17.50	—	—	17.27	17.02	16.89 „
<hr/>							
	100.00 %						

Die Form dieses Doppelsalzes scheint der labilen Form des Chlorids $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zu entsprechen.

Ähnliche Erfahrungen wie hier sind von V. THOMAS¹ mit den gemischten Halogensalzen des Bleis gemacht worden, da es ihm gelang, die Existenz der Doppelverbindungen PbClBr und PbClI festzustellen.

Die Löslichkeitsbestimmungen führten zu folgenden, den ETARD'schen Versuchen gleichkommenden Resultaten:

Es enthielt die gesättigte Lösung:

von	bei t	Gramm CdBr_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. CdBr_2
$\text{CdBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0°	37.92	24.74
„	+ 18°	48.90	16.10
„	+ 30°	56.90	11.45
„	+ 38°	61.84	9.32
$\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 35°	60.29	9.95
„	+ 40°	60.65	9.80
„	+ 45°	60.75	9.76
„	+ 60°	61.10	9.62
„	+ 80°	61.29	9.54
„	+ 100°	61.63	9.41

¹ *Compt. rend.* 126, 1349. *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 19, 488. 598.

Der Schnittpunkt der Kurven (Fig. 2) liegt also bei $+36^{\circ}$, bei welcher Temperatur die Stabilität von dem einen auf das andere System übergeht. Oberhalb 100° waren Bestimmungen bei atmosphärischem Druck nicht ausführbar, da auch hier wie beim Chlorid der Siedepunkt der Lösung bald erreicht war.

C. Cadmiumjodid.

Cadmiumjodid ist nur als wasserfreies Salz bekannt. Alle Versuche, durch Abkühlen übersättigter Lösungen krystallisierte Hydrate zu gewinnen, hatten keinen Erfolg. Die Existenz derselben muß daher bezweifelt werden.

Die gesättigte Lösung enthält in naher Übereinstimmung mit den von ETARD und von KREMERS gefundenen Werten:

bei	Gramm CdJ ₂ in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. CdJ ₂
0°	44.89	25.41
18°	46.02	23.85
50°	49.35	20.87
75°	52.65	18.29
100°	56.08	15.92

Ein Vergleich der Cadmiumhalogensalze unter einander ließ bisher nur die Verschiedenheiten erkennen; das Chlorid sollte mit 2 Mol., das Bromid mit 4 Mol., das Jodid wasserfrei auftreten.

Während die Vergleichung der wasserreicheren Hydrate thatsächlich viel Analogien bietet, ergibt die Kurvenzeichnung (Fig. 2), daß hinsichtlich der Löslichkeit der Monohydrate des Chlorids und Bromids ein auffälliger Parallelismus vorhanden ist. Die Kurven würden bei dem Übergang zum Anhydrid jenseits 100° nur wenig gebrochen werden, denn ihr Verlauf hat bereits die Richtung nach dem Schmelzpunkt der anhydrischen Salze.

Das Chlorid mit dem niedrigeren Schmelzpunkt 541° bleibt vermutlich auch bei den höheren Temperaturen leichter löslich als das Bromid vom Schmelzpunkt 571° , so daß der Parallelismus gewahrt bleibt.

Anders verhält sich das Jodid. Dieses anhydrisch auftretende Salz hat zwar von allen 3 Verbindungen den niedrigsten Schmelz-

punkt (404°), aber bei Zimmertemperatur die geringste Löslichkeit. Dieses Verhältnis wird sich offenbar ändern, je mehr man sich dem Schmelzpunkt nähert; aus dem steilen Verlauf der Jodidkurve kann man schon ersehen, daß dieselbe bei einer ziemlich hoch gelegenen Temperatur die Kurven der beiden anderen Salze kreuzen wird.

Auf dem Gebiete der Beobachtung verhalten sich die Halogen-salze des Cadmiums denjenigen des Zinks insofern ähnlich, als die Löslichkeit vom Jodid über das Bromid zum Chlorid wächst; die Verbindungen des Cadmiums erinnern aber andererseits an die entsprechenden Quecksilbersalze, welche bei höheren Temperaturen ebenfalls eine schnelle Näherung der Löslichkeitskurven beobachten lassen.

Charlottenburg, Physikalisch-technische Reichsanstalt, Februar 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1899.

Referate 1899.

Öfen zum Gebrauch im Laboratorium. (1. Veraschungsöfen; 2. Muffelofen für Gasheizung; 3. Muffelofen für Steinkohlenfeuerung; 4. Versuchsröhrenofen für Gasheizung), von PETERS & ROST (Prospekt.)

Absorption von Gasen in einem hohen Vakuum, von C. C. HUTCHINS (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [4] 7, 61—63.)

Über die Viskosität unterkühlter Flüssigkeiten, von G. TAMMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 17—32.)

Inversion der Saccharose durch Salze, von L. KAHLENBERG, D. J. DAVIS und R. E. FOWLER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 1—23.)

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung kann zur Ermittlung der Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose benutzt werden. Das Inversionsvermögen verschiedener Metallsalze der gleichen Säure folgt annähernd der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle; Chloride invertieren schneller als Sulfate.

Schaum.

Über Präzisionskryoskopie, sowie Anwendungen derselben auf wässrige Lösungen, von F. M. RAOULT. (*Ann. Chim. Phys.* 16, 162—220; *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 616—661.)

Über die Erstarrung von Gemischen von Essigsäure und Wasser und über die gegenseitige Löslichkeit dieser beiden Körper, von L. C. DE COPPET. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 16, 275—288.)

Die Volumänderung durch Verdünnung wässriger Lösungen, von E. B. WADE. (*Proc. Chem. Soc.* [1898/99] 202, 7—8.)

Ist es möglich, Salzlösungen durch die Zentrifugalkraft zu konzentrieren oder Gasgemische durch dieselben zu trennen? von J. WALTER. (*Chem.-Ztg.* 23, 62.)

Die Frage wird auf Grund angestellter Versuche verneint. *Schaum.*

Zur Theorie des Färbeprozesses, von K. O. WEBER. (*Färberzeitung* 10, 1—2.)

Untersuchungen über die Filtration, von J. HAUSSEER. (*Compt. rend.* 128, 112—114.)

Es werden die beim Filtrieren amorpher, in Wasser, Alkohol oder Salzlösungen suspendierter Verbindungen beobachteten Erscheinungen mitgeteilt.

Schaum.

Alkohol, Wasser und Kaliumnitrat, von N. DODGE und L. C. GRATON.
(*The Journ. Phys. Chem.* 2, 498—501.)

Kaliumchlorid in wässerigem Aceton, von J. F. SNELL. (*The Journ. Phys. Chem.* 2, 457—491.)

Bemerkungen zu Herrn A. EPPLER's Arbeit: „Beiträge zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestande“, von G. LINCK. (*Zeitschr. Krystallogr.* 30, 608—609.)

Was ist ein chemisches Individuum? von F. WALD. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 13—16.)

Die thermischen Wirkungen der Verdünnung, von J. H. POLLOK.
(*Proc. Chem. Soc.* [1898/99] 202, 8—9.)

Die hydrolytische Dissoziation und die Thermochemie, von GUSTAV PLATNER. (*Elektrochem. Zeitschr.* 5, 229—232.)

Nach Ansicht des Verf. ist die ganze Thermochemie „ein einziger großer Beweis für die hydrolytische Dissoziation“. Schaum.

Über das elektrische Leitvermögen reiner Substanzen, von R. ABEGG.
(*Zeitschr. f. Elektrochem.* 5, 353—355.)

Verf. sucht die Regel, daß bei gewöhnlicher Temperatur keine einheitliche, reine Flüssigkeit eine nennenswerte, elektrolytische Leitfähigkeit besitzt, in Beziehung zu den neuerdings für das Leitvermögen als gültig erkannten Gesetzmäßigkeiten zu bringen. Die Bedingungen für elektrolytisches Leitvermögen sind folgende:

1. Die Körper müssen das Material zur Ionenbildung enthalten, also Komponenten, welche im stande sind, die elektrischen Ionenladungen auf sich zu nehmen.

2. Die den Molekularzustand beeinflussenden äußeren Bedingungen müssen die Ionenbildung begünstigen; dies ist in um so höherem Grade der Fall, je höher die Dielektrizitätskonstante des Mediums ist, in welchem sich der dissoziierbare Stoff befindet. Ferner muß der Stoff möglichst weitgehend in direkt dissoziierbaren, also nicht in polymeren Molekeln vorhanden sein.

Anscheinend ist nun eine hohe Dielektrizitätskonstante häufig (möglicherweise ursächlich) mit starker Polymerisation verbunden; diese Tatsache ist dem Zustandekommen gut leitender, reiner Stoffe ungünstig. Nur Äthylnitrat ($C_2H_5NO_3$) und Benzonitril (C_6H_5CN) vereinigen beträchtliche Dielektrizitätskonstante mit dem Assoziationsfaktor 1; da aber erfahrungsgemäß die Reste C_2H_5 und C_6H_5 zur Kationenbildung nicht geeignet sind, tritt trotz der günstigen Komplexe NO_3 und CN keine elektrolytische Dissoziation ein. Die große Tendenz des NO_3 , sich mit Ionenladung zu verbinden (Leichtlöslichkeit und hoher Dissoziationsgrad aller Nitate), trägt nach Ansicht des Verf. vielleicht mit zur Explosivität des Äthylnitrats bei.

Günstige Verhältnisse für die Leitfähigkeit an reinen Substanzen scheinen nur bei geschmolzenen Salzen vorzuliegen; hier ist das Ionen-

material das denkbar beste; über die Polymerisation ist nichts bekannt; die Dielektrizitätskonstante ist wahrscheinlich sehr hoch. Nach einer annähernden Rechnung scheint beispielsweise geschmolzenes Chlorsilber $\frac{1}{100}$ norm. in Bezug auf seine Ionen zu sein, während die sonst am stärksten selbstdissoziierte Flüssigkeit anderer Art, das Wasser, nur eine Ionenkonzentration von etwa $\frac{1}{10}$ Million besitzt.

Außer den drei Faktoren Ionenmaterial, Molekularzustand und Dielektrizitätskonstante, kommt noch die Fähigkeit der Ionen, sich mit Molekülen des Lösungsmittels zu assoziieren, in Betracht, welche der elektrolytischen Dissoziation günstig ist. Auf diesem Einfluß beruht vielleicht die große Leitfähigkeit von Salzen in flüssigem NH_3 , da NH_3 , wie die Metallammoniakverbindungen beweisen, große Assoziationsfähigkeit an Ionen besitzt (Analogie mit dem assoziationsfähigen Wasser und den Hydraten). Es wäre interessant, zu untersuchen, ob Salze in Lösung von stark dielektrischen, jedoch nicht polymerisierten Lösungsmitteln erhebliche Dissoziation erfahren.

Schaum.

Chemische Einwirkungen der dunklen, elektrischen Entladung, von M. BERTHELOT. I—VII. Abhandlung. (*Ann. Chim. Phys.* 16, 5—103.)

Die Arbeiten behandeln die bereits im 128. Band der *Compt. rend.* mitgeteilten Versuchsergebnisse.

Schaum.

Beiträge zur chemischen, insbesondere zur elektrochemischen Theorie, von R. MEWES. (*Elektrochem. Zeitschr.* 5, 217—223.)

Neutralisation, Lösung und Elektrolyse, von G. PLATNER. (*Elektrochem. Zeitschr.* 5, 199—205.)

Die Änderung der Entropie bei der Dissoziation ähnlicher heterogener Systeme, von C. MATIGNON. (*Compt. rend.* 128, 108—104.)

Die an Ammoniakverbindungen der Metallchloride ausgeführten Untersuchungen führten zu folgendem Satz: Wenn ähnliche Systeme sich bei gleichem Dissoziationsdruck dissoziieren, ist die Änderung der Entropie die nämliche.

Schaum.

Über einige Apparate zur Elektrolyse, von J. RIBAN. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 81—85.)

Verbesserte (?) Bürette, von J. L. SAMMIS. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 42—48.)

Apparat zur Analyse von Gasgemischen, von F. LORENZEN. (*Chem. Ztg.* 23, 81.)

Apparat zur volumetrischen Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in Gasgemischen, von ED. JÄGER. (Prospekt von PETERS & ROST.)

Dichtebestimmung pulverförmiger Körper, von E. LENOBLE. (*Ann. chim. anal. appl.* 4, 44—46.)

Bemerkung über das Spektrum des Wasserstoffs, von Th. W. RICHARDS. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 172—174.)

Bemerkung über die Überführungszahl des Wasserstoffs, von W. D. BANCROFT. (*The Journ. Phys. Chem.* 2, 496—497.)

Die elektrolytische Darstellung von Chlor und Alkali nach dem Verfahren von HARGREAVES-BIRD, von T. L. BAILEY. (*Chem. Ztg.* 23, 21.)

Allgemeine Methode zur Trennung von Chlor, Brom und Jod, welche in ihren Silbersalzen gemischt vorliegen, von H. BAUBIGNY. (*Compt. rend.* 128, 51—54.)

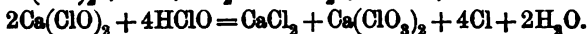
Über die Gegenwart und Bestimmung des Chlors in den Pflanzen, von M. BERTHELOT. (*Compt. rend.* 128, 23—26.)

Zur Kenntnis der Beziehungen der unterchlorigsauren Salze zu den chlorsauren Salzen, von F. FÖRSTER und F. JORRE. (*Journ. prakt. Chem.* 59, 53—101.)

Die Einwirkung von Chlor auf Alkalihydroxyde wird in den Lehrbüchern meist unrichtig interpretiert; gewöhnlich wird angegeben, daß auf kalte, verdünnte Alkalilösungen Chlor unter Bildung von Hypochloriten einwirkt, während es in heißen und konz. Lösungen Chlorit bildet, im Sinne der Gleichungen:



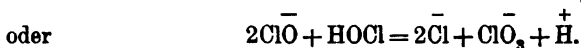
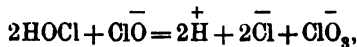
GAY-LUSSAC hatte aber bereits festgestellt, daß unterchlorigsaures Salz, welches durch Einleiten von Chlor in Alkali bereitet war, sich bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst langsam in das Chlorat umwandelt, falls die Flüssigkeit kein Chlor im Überschuss enthält; ist dies jedoch der Fall, so erfolgt nach seinen Untersuchungen rasche Umwandlung in das Chlorat unter Sauerstoffentwicklung. Das Wesentliche für die Chloratbildung ist nach GAY-LUSSAC nicht größere Konzentration oder Hitze, sondern ein kleiner Überschuss von freiem Chlor. GAY-LUSSAC's Beobachtungen sind von LUNGE und LANDOLT bestätigt worden. Die Wirkung des Chlors wird von ihnen in dem Sinne interpretiert, daß das Chlor aus dem Hypochlorit unterchlorige Säure frei macht, welche ihrerseits dann das Hypochlorit unter Neubildung von Chlor zu Chlorat oxydiert:



Aus dem sehr umfangreichen, experimentellen Material der Verf. seien folgende Ergebnisse hervorgehoben. Die von GAY-LUSSAC, sowie von LUNGE und LANDOLT gemachten Beobachtungen wurden völlig bestätigt; die Anwendung heißer Alkalilösungen ist zur Chloratbildung nicht nur nicht erforderlich, sondern sogar unzweckmäßig.

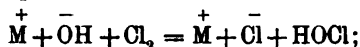
Zusatz kleiner Mengen von freier Säure zu der Lösung von Hypochloriten hat den nämlichen Erfolg, wie die Anwesenheit von freiem Chlor, je größer die Menge der in Freiheit gesetzten, unterchlorigen Säure ist, desto schneller vollzieht sich natürlich die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat.

Eine Chloratbildung durch Säure in einer Lösung von freier, unterchloriger Säure wurde nicht beobachtet; solche Lösungen enthalten wegen der geringen Dissoziation der unterchlorigen Säure nur wenig ClO^- -Ionen. Dagegen erfolgt in angesäuerten Lösungen von Hypochloriten rasche und glatte Umwandlung zu Chlorat; diese Lösungen enthalten viele ClO^- -Ionen. Die Verf. schließen daraus, daß für die Chloratbildung eine Wechselwirkung von freier, unterchloriger Säure mit ClO^- -Ionen wesentlich ist und stellen die Gleichungen auf:

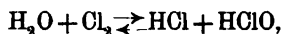


In ähnlicher Weise wird die schon von GAY-LUSSAC und von WILLIAMSON beobachtete Thatsache erklärt, daß Chloride durch unterchlorige Säure in Chlorate übergeführt werden.

Die Bildung der unterchlorigen Säure selbst durch Einwirkung von Chlor auf Alkali interpretieren die Verf. durch die Gleichung:



nach diesem Vorgang erfolgt naturgemäß Neutralisation der freien, unterchlorigen Säure durch überschüssiges Alkali. Ist an Stelle des stark dissoziierten Alkalis eine sehr schwache Base vorhanden, so wird ein Teil der unterchlorigen Säure in freiem Zustande verbleiben. Die Einwirkung von Chlor auf Wasser verläuft nach Ansicht der Verf. nach dem Schema



wobei der gebildete Chlorwasserstoff die unterchlorige Säure in Chlor und Wasser zerlegt, so daß der Zustand des Systems wesentlich der linken Seite des Gleichgewichtsschemas entspricht. Wird die Lösung von Chlor in Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wandelt sich die unterchlorige Säure in Chlorsäure um, und es erfolgt dementsprechende Neubildung von Chlorwasserstoff und unterchloriger Säure.

Setzt man dem Wasser neutrale Alkalisalze schwächerer Säuren zu, so wird eine Anhäufung größerer Mengen von Wasserstoffionen bei der Einwirkung von Chlor auf das Wasser verhindert und kann sich demnach unterchlorige Säure in reichlicherem Maße bilden.

Zum Schluß wurde noch die Einwirkung von Chlor auf die Lösungen von Alkalikarbonat, sowie auf schwer lösliche Oxyde und deren Hypochlorite untersucht.

Schaum.

Über die Lösungswärme flüssiger Jodwasserstoffsäure, von F. G. COTTRELL
(*The Journ. Phys. Chem.* 2, 492—495.)

Es wurde gefungen: $\text{HJ}(\text{fl}) + \text{aq} = \text{HJa} + 148.3 \text{ K}$; nach THOMSEN ist: $\text{HJ}(\text{gas}) + \text{aq} = \text{HJa} + 190.6 \text{ K}$; daraus folgt: $\text{HJ}(\text{gas}) = \text{HJ}(\text{fl}) + 43 \text{ K}$. Ferner ist nach THOMSEN: $\text{H}(\text{gas}) + \text{J}(\text{fest}) = \text{HJ}(\text{gas}) - 60 \text{ K}$; es ergibt sich demnach: $\text{H}(\text{gas}) + \text{J}(\text{fast}) = \text{HJ}(\text{fl}) - 17 \text{ K}$.

Schaum.

Über Prozesse, bei welchen die von C. LINDE erfundene Maschine zur Erzeugung flüssiger Luft Anwendung finden kann, von W. HEMPEL. (*Chem. Ind.* 22, 1—6.)

Dichte und Molekulargewicht des Ozons, von W. STAEDEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 3143—3144.)

Über Dichte und Molekulargewichte des Ozons, von M. GRÖGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 3174—3176.)

Über Dichte und Molekulargewicht des Ozons, von A. LADENBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 221—222.)

Über eine neue Bildungsweise der dritten Modifikation des Schwefels, von W. SALOMON. (*Kryst. Zeitschr.* 30, 605—608.)

Verf. konnte die durch Abkühlen von Schwefeltröpfchen erhaltene zweite monokline Schwefelmodifikation im Gegensatz zu den Angaben von GERNEZ, MUTHMANN und BRUHNS lange Zeit unverändert aufbewahren. Verf. beobachtete, daß die Krystalle auf Kosten der in der nächsten Nähe befindlichen (nicht mit ihnen in direkter Berührung stehenden) Tröpfchen wachsen, und glaubt, daß die Verdampfung der überkühlten Schwefeltröpfchen im Anziehungsbereich der Krystalle ein physikalisch interessanter und wohl noch nie beobachteter Vorgang sei. Ref. muß dazu bemerken, daß ein solches Wachsen von Krystallen auf Kosten in der Nähe befindlicher, unterkühlter Tropfen eine Folge der Tatsache ist, daß eine unterkühlte Flüssigkeit als metastabile Phase einen höheren Dampfdruck besitzt, als die stabile kristallisierte Form bei der nämlichen Temperatur und infolgedessen ein isothermer Destillationsprozeß zu stande kommen muß. Übrigens ist von V. GOLDSCHMIDT ein sehr schöner Fall eines solchen Destillationsvorganges am Furfuraldoxim beobachtet und sachgemäß erklärt worden. (*Kryst. Zeitschr.* 28, 169—173.) *Schaum.*

Die Bereitung von Normallösungen von Schwefelsäure, von A. MARSHALL. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 18, 3—6.)

Titration von Persulfaten, von M. LE BLANC und M. ECKARDT. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 5, 355—357.)

Bemerkung über die Dichten von „atmosphärischem Stickstoff“, reinem Stickstoff und Argon, von W. RAMSAY. (*Chem. News* 79, 13.)

Verf. giebt eine Zusammenstellung der von den verschiedenen Autoren bestimmten Dichten der genannten Gase und zeigt, daß sich bei Kenntnis des Gehaltes des atmosphärischen Stickstoffs an Argon die Dichte dieser beiden Gase aus den übrigen Daten in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten berechnen lassen. *Schaum.*

Über eine Fehlerquelle bei der Stickstoffbestimmung im Chilisalpeter nach E. ULSCH, von L. BRANDT. (*Chem. Ztg.* 23, 22.)

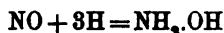
Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks im Gaswasser und im abgetriebenen Gaswasser, von LUBBERGER. (*Journ. Gasbel.* 42, 1—4.)

Über eine Synthese des Hydroxylamins, von AD. JOUVE. (*Compt. rend.* 128, 435—437.)

Wasserstoff und Stickoxyd reagieren gewöhnlich nach der Gleichung

$$\text{NO} + 5\text{H} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$

Verf. zeigt, auf welche Weise man die intermediäre Reaktion



mit einer Ausbeute von 1—2% nutzbar machen kann. *Schaum.*

Zur Kenntnis des Hydroxylamins, von S. TANATAR. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 241—244.)

Nach HABER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 2444) vermag Hydroxylamin in alkalischer Lösung Eisenoxydulhydrat zu oxydieren, während in saurer Lösung Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen reduziert werden. Verf. beschreibt eine Reaktion, bei welcher Hydroxylamin in saurer Lösung oxydierend wirkt. Schweflige Säure wird nämlich durch Hydroxylaminsalze zu Schwefelsäure oxydiert, wobei Hydroxylamin vollständig zu Ammoniak reduziert wird. (Die BANCROFT'sche Spannungsreihe [*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 193] läßt voraussehen, daß Hydroxylamin in saurer Lösung noch eine ganze Reihe von Körpern zu oxydieren vermag, z. B. SnCl_2 ; Ref.)

Phosphorpentachlorid wirkt auf trockenes, salzsaures Hydroxylamin unter HCl-Entwicklung in der Kälte langsam, auf dem Wasserbad energischer ein; das Endprodukt ist Ammoniumchlorid. Nach Ansicht des Verf. soll das salzsaure Hydroxylamin sich bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids ebenso zersetzen, wie beim Erhitzen, indem sich zuerst NH_2Cl , dann $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ bildet.

Wasserstoffsuperoxyd wirkt nicht sehr energisch auf Hydroxylaminsalze, kräftiger auf freies Hydroxylamin. In beiden Fällen entwickelt sich N, kein N_2O . Die Oxydation geht bis zur Salpetersäure. Aus der Stickstoffentwicklung schließt Verf., daß als Zwischenprodukt NH_3 , nicht etwa untersalpetrige Säure entsteht, daß das Hydroxylamin also wie manche höheren Oxyde beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd zuerst seinen Sauerstoff abgibt. *Schaum.*

Darstellung von Hyponitrit aus Nitrat durch Oxamid-sulfonat, von E. DIVERS und T. HAGA.

Absorption von Stickoxyd bei der Gasanalyse, von E. DIVERS.

Reaktion von Stickoxyd mit Silbernitrat, von E. DIVERS.

Darstellung reiner Alkalinitrite, von E. DIVERS.

Reduktion eines Alkalinitrits durch ein Alkalimetall, von E. DIVERS. (*Journ. Chem. Soc.* 75, 77—87.)

Die Untersuchungen sind bereits in den *Proc. Chem. Soc.* [1898/99], 220—226, mitgeteilt worden. *Schaum.*

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. I. Die Darstellung und Eigenschaft des Jodstickstoffes, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. II. Die Einwirkung reduzierender Stoffe auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und H. P. STEVENS.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. III. Die Zusammensetzung des Jodstickstoffes, von F. D. CHATTAWAY.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. IV. Die Einwirkung des Lichtes auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON.

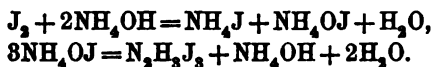
Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. V. Die Einwirkung von Alkalihydraten, von Wasser und von Wasserstoffsperoxyd auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. VI. Die Einwirkung von Säure auf Jodstickstoff, von F. D. CHATTAWAY und H. P. STEVENS.

Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. VII. Theorie der Bildung und der Reaktion des Jodstickstoffes, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON. (*Proc. Chem. Soc.* 15, 17—22.)

Schöne Krystalle von Jodstickstoff werden durch Zusatz von Ammoniak zu einer verdünnten Lösung von Kaliumhypoiodid erhalten. Reduktionsmittel zersetzen ihn unter Bildung von Jodwasserstoff und Ammoniak. Die Zusammensetzung des Jodstickstoffes ist stets $N_2H_3J_3$. Im Licht zerfällt er (in Ammoniak suspendiert) in Stickstoff und Jodwasserstoff. Alkalihydrate zersetzen ihn vornehmlich unter Bildung von Ammoniak und Kaliumhypoiodit, welches schnell in Jodid und Jodat zerfällt.

Säuren bewirken Bildung von unterjodiger Säure. Für die Bildung des Jodstickstoffes aus Jod und Ammoniumhydroxyd werden die Gleichungen aufgestellt:



Die Umwandlung des Ammoniumhypoiodits in Jodstickstoff ist keine vollständige, vielmehr handelt es sich um eine umkehrbare Reaktion. Das Gleichgewicht steht im Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz; wenn man die Konzentration des elektrolytisch dissoziierten Ammoniumhydroxyds und nicht die Gesamtkonzentration desselben in Betracht zieht. *Schaum.*

Umsetzungen zwischen gewissen Salzen in Lösungen in flüssigem Ammoniak, von E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 1—9.)

Es wurde festgestellt, welche Fällungsreaktionen in Lösungen der Nitrats in flüssigem Ammoniak durch Zusatz anderer Salze hervorgerufen werden. *Schaum.*

Einige Eigenschaften von flüssigem Ammoniak, von E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 8—14.)

Das flüssige Ammoniak zeigt sowohl in physikalischer als in chemischer Hinsicht mancherlei Analogien mit dem Wasser. Die Dielektrizitätskonstante

des flüssigen Ammoniaks ist nach GOODRIN etwa 20. (Aus dem Quadrat des Brechungsexponenten würde eine $D.E. < 2$ folgen, doch ist diese Schlufsweise unsicher. Ref.) Die Molekularassoziation scheint grofs zu sein. Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmungen von Salzen in flüssigem Ammoniak sollen später mitgeteilt werden. Die spez. Wärme ist beim flüssigen Ammoniak fast so grofs, wie beim Wasser; die Verdampfungswärme scheint ca. 300 Cal. zu betragen. Die molekulare Siedepunkterhöhung ist ca. 3.4. Ammoniak bildet viele Molekularverbindungen, die den Hydraten analog sind.

Schaum.

Darstellung von Phosphor, von BRADLEY und JACOBS. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 5, 332.)

Über die Bestimmung des Phosphors und des Schwefels in den Pflanzen und deren Aschen, von M. BERTHELOT. (*Compt. rend.* 128, 17—23.)

Eine Schnellmethode zur Bestimmung geringer Mengen freien Phosphors in Phosphorpräparaten, von LESTER REED. (*The Analyst* 24, 33.)

Bereitung von Arsenwasserstoff, von A. P. SAUNDERS. (*Chem. News* 79, 66—67.)

Über eine neue lösliche Antimonsäure und ihre Antimoniate, von M. J. B. SENDERENS. (*Bull. Soc. Chim.* 21, 47—58.)

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf festes Antimontrichlorid erhielt Verf. eine Verbindung $Sb_2O_5 \cdot 6H_2O$, welche über Schwefelsäure 3 Mol. Wasser verliert und in die Orthoantimonsäure SbO_4H_3 übergeht. Letztere giebt bei 200° die Pyrosäure $Sb_2O_5 \cdot H_2O$, bei 306° entsteht die Metasäure SbO_3H , bei 400° das Anhydrid Sb_2O_5 , in der Rotglut die Verbindung Sb_2O_4 .

Die Säure $Sb_2O_5 \cdot 6H_2O$ ist, wenn sie länger aufbewahrt wurde, in Wasser nur wenig löslich. Frisch bereitet löst sie sich mehr, und zwar so, daß 1 l Wasser ca. 22 g Sb_2O_5 enthält. Bei längerem Stehen läßt diese Lösung jedoch einen reichlichen Niederschlag von der Zusammensetzung $Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$ ausfallen, so daß nur 3 g Sb_2O_5 gelöst bleiben. Verdünnten Lösungen, welche 8—10 g Sb_2O_5 enthalten, sollen keinen Niederschlag absetzen.

Die Lösung der Säure $Sb_2O_5 \cdot 6H_2O$ giebt mit den Lösungen aller Salze — außer mit $HgCl_2$ — Niederschläge. Ein grofser Teil der entstehenden Verbindungen entspricht der Formel $Sb_2O_5 \cdot MeO \cdot 6H_2O$, leitet sich also von dem Hydrat $Sb_2O_5 \cdot 6H_2O$ ab.

Schaum.

Zur Schwefelkohlenstoffbestimmung, von A. GOLDBERG. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1899], 75—80.)

Zur Untersuchung von Brennstoffen, von F. FISCHER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1899], 4—5.)

Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kohlenoxyds, von SCHLAGDENHAUFFEN und PAGEL. (*Compt. rend.* 128, 809—812.)

Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metalloxyden, von G. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* 128, 807—809.)

Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Eisenoxyd, von O. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* 128, 98—101.)

Über die Bedingungen der Bildung der Alkalikarbid, der Erdalkalidikarbid und des Magnesiumkarbid, von H. MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* 16, 145—152.)

Die Ergebnisse wurden bereits in den *Compt. rend.* 126, 802—808, mitgeteilt. Schaum.

Über Acetylenkupfer, von M. FREUND und L. MAI. (*Acetylen in Wissensch. u. Indust.* [1898], 285—286.)

Acetylenpulver explodiert nur dann freiwillig, wenn es beim Trocknen der Einwirkung von Luft, resp. Sauerstoff ausgesetzt war. Erfolgt die Explosion in einer Acetylenatmosphäre, so teilt sie sich derselben nicht mit. Schaum.

Experimentelle Untersuchungen über die Bildung der Minerale im Magma, von J. MOROZEVICZ. (*Tschermaks Mitteilungen* 18, 105—240.)

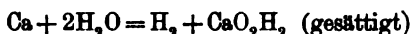
Analysen von Tysonit, Bastnäsit, Prosopit, Jeffersonit, Covellit und Enargit, von W. F. HILLEBRAND. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [4] 7, 51—57.)

Bestimmung der Borsäure, von F. A. GOOCH und L. C. JONES. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 7, 34—40.)

Die Bestimmung des Kaliums als Perchlorat, von F. S. SHIVER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 33—42.)

Über die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes, ausgehend von den Elementen, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 128, 384—387.)

Für die Reaktion



wurde im Mittel die Wärmetönung zu 94.10 Cal. bestimmt. Hieraus ergibt sich die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes CaO zu 145 Cal. und diejenige des festen CaO_2H_2 zu 229.1 Cal. Die Bildungswärme des Kalkes ist größer als die der Oxyde von K, Na, Li. Diese Metalle werden aus ihren Oxyden durch Ca ausgeschieden. Schaum.

Über die Darstellung und die Eigenschaften des Calciumarsenids, von P. LEBEAU. (*Compt. rend.* 128, 95—98.)

Über das mittels Strontiumkarbonat und Schwefeldampf dargestellte phosphoreszierende Strontiumsulfid, von J. R. MORELO. (*Compt. rend.* 128, 427.)

Verdrängung von Metallen durch Magnesium, von E. G. BRYANT. (*Chem. News* 79, 75—76.)

Das Formaldoxim als Reagenz zum Nachweis der Gegenwart geringer Spuren Kupfer, von A. BACH. (*Compt. rend.* 128, 363—365.)

Über die Einwirkung von Magnesium auf stickstoffhaltige Verbindungen, insbesondere auf Cyanide, von W. EIDMANN. (*Journ. prakt. Chem.* 59, 1—22.)

Hydrargyrum oxycyanatum, von v. PIEVERLING. (*Pharm. Centr.-H.* 40, 22—23.)

Einige elektrochemische und thermochemische Verhältnisse des Zink- und Kadmiumamalgams, von Th. W. RICHARDS und G. N. LEWIS. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 1—12.)

Die elektromotorischen Kräfte von Amalgam-Konzentrationsketten, sowie von Ketten aus reinem Metall einerseits und seinem Amalgam andererseits wurden nach einer näher beschriebenen, sehr empfindlichen Methode bestimmt. Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende: Kadmiumamalgam bis zur Konzentration von 8% und Zinkamalgam bis zu ca. 1% gehorchen genau dem Gesetz verdünnter Lösungen. Feste Elektroden aus fein zerteiltem Metall geben sehr konstante Potentiale. Die Potentialdifferenz zwischen reinem Metall und seinem gesättigten Amalgam beträgt bei Zink nur wenige Millivolt, bei Kadmium 0.045 Volt bei 30°. Nach der HELMHOLTZ'schen Gleichung ergibt sich die Amalgamationswärme des Cadmiums zu +505 Cal., diejenige des Zinks zu —2255 Cal.

Schaum.

Die Verbreitung von Kupfer in der Pflanzenwelt, von G. B. FRANK-FORTER. (*Chem. News* 79, 44—45.)

Über die Einwirkung alkalischer Formaldehydlösung auf die Halogenverbindungen des Silbers und auf Silberrhodanid, von L. VANINO. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 3186—3189.)

Das „latente“ photographische Bild, von R. ED. LIESEGANG. (*Chem. Ztg.* 23, 4—5.)

Die chemische Wirkung der X-Strahlen, von P. VILLARD. (*Compt. rend.* 128, 287—289.)

Über die Gleichartigkeit gewisser chemischer Wirkungen des elektrischen Stromes und des Magnetismus auf Bromsilbergelatine-trockenplatten, von E. JAHR. (*Elektrochem. Zeitschr.* 5, 197—199.)

Über die Eigenschaften des Aluminiums, von A. DITTE. (*Ann. Chem. Phys.* 16, 152—220.)

Die Untersuchungen sind bereits in den *Compt. rend.* 127, 919—924 mitgeteilt worden.

Schaum.

Über einige Eigenschaften des Aluminiums, von A. DITTE. (*Compt. rend.* 128, 195—201.)

Über die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen schwache Säuren, von P. DEGENER. (*Hygien. Rundsch.* 9, 116—117.)

Während schweflige Säure allein das Aluminium nicht angreift, tritt bei Gegenwart von Chloriden (Kochsalz) die Reaktion sofort ein. *Schaum.*
Die wasserhaltigen Aluminiumsilikate, von SH. KABAL. (*Krystallogr. Zeitschr.* 30, 658.)

- Volumetrische Bestimmung des Cers, Anwendung, von A. JOB. (*Compt. rend.* 128, 101—102.)
- Über die Peroxydation des in Alkalikarbonaten gelösten Cers, von A. JOB. (*Compt. rend.* 128, 178—181.)
- Über die Reduzierbarkeit der Metalloxyde, von H. HÉLIER. (*Bull. Soc. Chim.* 21, 43—44.)
- Elektrolytisches Bleiweiße, von A. ZUCKER. (*Pharm. Ztg.* 44, 22—23.)
- Über ein neues Chromoxydhydrat, von C. BAUGÉ. (*Bull. Soc. Chim.* 21, 44—47.)
- Über den gleichen Gegenstand wurde bereits in den *Compt. rend.* 127, 551—553, berichtet. *Schaum.*
- Über die Analyse von Molybdänverbindungen, von H. BREARLEY. (*Chem. News* 79, 2—5 und 14—15.)
- Zur Bestimmung des Wolframs, von H. BREARLEY. (*Chem. News* 79, 64—66.)
- Die Bestimmung von Mangan mit Kaliumpermanganat, von F. W. DAW. (*Chem. News* 79, 25.)
- Die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure unter dem Einflusse von Katalysatoren, von J. WAGNER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 33—78.)
- Die Titration des Eisens in salzsaurer Lösung, eine vergessene Methode, von WILLENZ. (*Ann. Chim. anal. app.* 4, 37—41.)
- Untersuchungen über den chemischen Zustand der in Hüttenprodukten enthaltenen verschiedenen Elemente, von A. CARNOT und GOUTAL. (*Compt. rend.* 128, 207—211.)
- Beiträge zur Anwendung der Lösungstheorie auf Metallegierungen, von H. v. JÜPTNER. (*Stahl und Eisen* 19, 23—28.)
- Siliciumeisen mit hohem Siliciumgehalt, seine Eigenschaften, Herstellung und Anwendbarkeit, von C. DE CHALMOT. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 59—66.)
- Eisentitanlegierung, von ROSSI. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 5, 332—333.)
- Über die Legierungen von Eisen und Nickel, von F. OSMOND. (*Compt. rend.* 128, 304—307.)
- Einfache und empfindliche Reaktion auf Kobalt, von N. RUSTING. (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 11, 42.)

Italianische Referate.

Bearbeitet von A. MIOLATI.

Die Einwirkung des Kaliumpermanganats und des Natriumsuperoxyds auf die Säuren des Schwefels und des Jods, von A. LONGI und L. BONAVIDA. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 325.)

Auf Grund ihrer Versuche kommen Verf. zu folgenden Schlüssen: Das Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert alle niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels, mit Ausnahme der Dithionsäure (S_2O_3), zu Schwefelsäure. Unter denselben Umständen werden die Jodide in Jodate umgewandelt. Das Natriumsuperoxyd oxydiert ebenfalls alle niederen Oxydationsstufen des Schwefels zu Schwefelsäure, mit Ausnahme der Dithionsäure, welche nur langsam und unvollständig oxydiert wird. Das Natriumsuperoxyd übt dagegen keine Wirkung auf die Jodide und Jodate aus. Auf Jod wirkt das Natriumsuperoxyd unter Bildung von Jodnatrium, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind, unter Bildung dagegen von sauerstoffhaltigen Verbindungen des Jods, wenn die Lösungen konzentriert sind.

Über einige spezielle Fälle der Bestimmung des Jods und des Schwefels, von A. LONGI und L. BONAVIDA. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 336.)

Die von den Verf. vorgeschlagenen Methoden gründen sich auf das Verhalten der Säuren des Schwefels und des Jods gegen Kaliumpermanganat und Natriumsuperoxyd, und ferner auf die Reduzierbarkeit der Jodsäure in alkalischer Lösung.

Die Reduktion der Jodsäure in alkalischer Lösung gelingt sehr gut durch Zinkstaub bei Wasserbadtemperatur.

Die untersuchten Bestimmungsmethoden sind zwei; die erste ist gravimetrisch für Schwefel und volumetrisch für das Jod, die zweite ist gravimetrisch für beide Elemente.

1. Die Lösung, welche Schwefel und Jod in ihren verschiedenen Oxydationsstufen enthält, wird mit Pottasche alkalisch gemacht und durch überschüssiges Kaliumpermanganat oxydiert. Man entfärbt mit Alkohol, säuert mit Essigsäure und filtriert. In einem Teil des Filtrats wird die Schwefelsäure durch Barymchlorid bestimmt; ein anderer Teil wird mit Jodkalium und Salzsäure behandelt und das aus dem Jodat ausgeschiedene Jod mittels Hyposulfit bestimmt. Man kann auch die mit Kaliumpermanganat oxydierte und vom Mangandioxyd abfiltrierte Flüssigkeit mit Salpetersäure ansäuern und mit Baryumnitrat fällen. In dem gesamten Filtrat kann man wie oben das Jod bestimmen.

2. Die ursprüngliche Lösung kann auch durch Natriumsuperoxyd oxydiert werden, wobei aller Schwefel in Sulfat überführt wird; das unveränderte Per-

oxyd wird nachher zerstört und die Lösung durch Zinkstaub reduziert, wobei die Jodate in Jodide umgewandelt werden.

Die Lösung kann nun entweder mit Essigsäure angesäuert und mit Baryumacetat gefällt werden; aus der von Baryumsulfat befreiten Flüssigkeit kann das Jod als Jodsilber ausgeschieden werden; oder man fällt zuerst das Jod mit Silbernitrat und nachher die Schwefelsäure durch Baryumnitrat aus.

Die beschriebenen Methoden können Anwendung finden, wenn der Schwefel in Form von Sulfiten, Thiosulfaten, Trithionaten, Tetrathionaten, Sulfiden, Polysulfiden, neben Jod (in Form von Jodiden und Jodaten) vorhanden ist, nicht aber, wenn Dithionaten anwesend sind, weil dieselben durch Kaliumpermanganat garnicht, durch Natriumsuperoxyd nur langsam und unvollständig angegriffen werden.

Trennung des Schwefels der Dithionsäure von demjenigen der anderen Säuren des Schwefels, von A. LONGI und L. BONAVIA. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 341.)

Alle niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels mit Ausnahme der Dithionate werden durch Kaliumpermanganat oder Kaliumhypobromid in alkalischer Lösung zu Schwefelsäure oxydiert. Man bestimmt daher die von diesen Verbindungen gelieferte Schwefelsäure durch Fällern mit Baryumacetat in geringerem Überschuß, das Filtrat wird alsdann mit Königswasser oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure bei Anwesenheit von Chlorbaryum oxydiert, wobei der Schwefel der Dithionsäure als Baryumsulfat gefällt wird.

Untersuchungen über das Quecksilbercyanid, von L. PRUSSIA. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 118.)

Das Quecksilbercyanid verbindet sich mit Leichtigkeit mit dem Quecksilberoxyd und den verschiedenen Merkurisalzen. Verf. hat die Verbindungen mit dem Chlorid, Bromid, Nitrat und Acetat dargestellt, und zwar durch Vereinigung eines Moleküls des Cyanids mit einem des betreffenden Salzes.

Um zu sehen, ob das Quecksilbercyanid ein Elektrolyt ist oder nicht, hat Verf. das kryoskopische Verhalten und die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen studiert. Aus den Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß das Quecksilbercyanid nicht in Ionen gespalten ist, was mit seinem von jenem der anderen Quecksilbersalzen abweichenden Verhalten übereinstimmt.

Verf. beschäftigt sich ferner mit der Toxikologie des Salzes.

Einwirkung des Schwefligsäureanhydrids auf Ruthensulfat, von U. ANTONY und A. LUCCHESI. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 139.)

Schwefligsäureanhydrid wirkt auf eine Lösung von Ruthensulfat, $\text{Ru}(\text{SO}_4)_3$, unter Bildung eines Produkts, welches den Eigenschaften nach als Ruthenodithionat, RuS_2O_6 , zu betrachten ist. Der neue Körper ist in Wasser sehr leicht löslich und aus seinen Lösungen durch Alkohol fällbar. Die so gefällte Verbindung ist grauweiß, pulvrig und in Säuren ohne Veränderung löslich. Beim Erhitzen im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom fängt schon bei 80° Schwefligsäureanhydrid an zu verlieren, bei höherer Temperatur verliert auch Schwefelsäureanhydrid und hinterläßt einen Rückstand von Oxyd. Kaliumpermanganat, in der Wärme, wandelt den Körper sehr langsam in Sulfat und Schwefelsäure um; die Oxydation ist aber in der Siedehitze viel energischer, so daß auch eine partielle Bildung von Perruthensäure stattfindet. Auch durch Chlor, Brom, Königswasser Salpetersäure wird das Salz oxydiert. Die sauren wässrigen Lösungen fällen

mit Baryumchlorid kein Baryumsulfat aus, die neutralen werden durch Salzlösungen ausgesalzt. Nach der Ansicht der Verf. kann der Körper weder ein Sulfit $\text{Ru}(\text{SO}_3)_2$, noch ein Pyrosulfit RuS_2O_5 sein. Sie nehmen dagegen an, daß das Ruthenisulfat durch das Schwefeldioxyd zuerst zu Ruthenosulfat reduziert werde und daß dann letzteres noch SO_2 aufnehme und in Dithionat übergehe.

Über die Methode von „REYNOSO“ zur Analyse der Phosphate, von U. ANTONY und G. H. MONDOLFO. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 142.)

Die Methode von REYNOSO zur Trennung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden, vom Eisen, Aluminium etc. besteht, wie bekannt, in der Behandlung der zu untersuchenden Substanz mit starker Salpetersäure und Zinn, wobei die Phosphorsäure mit der Metazinnsäure eine unlösliche Substanz bildet und die oben erwähnten Metalle in Lösung als Nitrate gehen.

Diese Methode hat zwei Übelstände; erstens geht etwas Zinn in Lösung, zweitens geht viel Eisen, etwas Chrom, Aluminium und Mangan mit der Metazinnsäure in den Niederschlag über.

Bei Anwendung einer 77%igen Salpetersäure finden Verf., daß kein Zinn in Lösung geht, und beseitigen den zweiten Übelstand, indem sie auf Eisen, Chrom, Mangan vor der Trennung der Phosphorsäure prüfen.

Verf. haben auch untersucht, in welcher Form die Phosphorsäure und das Eisen mit der Metazinnsäure in der in starker Salpetersäure unlöslichen Verbindung vorhanden sind. Der Niederschlag, welcher bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn bei Gegenwart von Phosphaten entsteht, ist weder Stannos- noch Stanniphosphat, wie REYNOSO angenommen hatte und man gewöhnlich glaubt. Das Verhältnis zwischen Phosphor und Zinn ist 1 : 7 und das chemische Verhalten des Niederschlages führt die Verf. zu der Annahme, daß es sich um eine komplexe Phosphorzinnsäure handelt. In der That löst sich die Verbindung größtenteils in Salzsäure (von 1.11 spez. Gew.) auf, während Metazinnsäure darin unlöslich ist. Sie löst sich auch in Kali (1.157 spez. Gew.) und die Lösung wird mit Kohlensäure gefällt, ohne daß sich Kaliumphosphat gebildet hat.

Wenn die Salpetersäure auf Zinn bei Gegenwart von Ferrinitrat wirkt, so bildet sich ein Niederschlag, welcher in Salzsäure schwer löslich ist, sich aber mit Leichtigkeit in kaltem Alkali löst; beim Kochen der Lösung fällt Eisenoxydhydrat aus. Es scheint also Eisenmetastannat neben Metazinnsäure vorzuliegen.

Geschieht die obige Einwirkung auch bei Anwesenheit von Phosphorsäure, so scheint sich ein Ferriphosphostannat zu bilden.

Über die hydrolytische Zersetzung des Wismutnitrats, von U. ANTONY und G. GIGLI. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [a], 245.)

Fügt man zu Wismutnitrat wachsende Mengen Wasser hinzu, so kommt man zu einem Punkt, in welchem die Lösung kein Wismut enthält und der Niederschlag frei von Nitraten ist. Die vollständige Zersetzung des Nitrats wird erreicht, wenn 1 Teil Wismutnitrat mit 50 000 Teilen Wasser behandelt wird, d. h. wenn 1 Mol. Wismutnitrat mit 19 605 000 Mol. Wasser in Berührung kommt. Die Verf. hatten früher gefunden, daß, um 1 Teil Ferrinitrat vollständig durch Wasser zu zersetzen, 80 000 Teile Wasser nötig waren, oder, um

1 Mol. Ferrinitrat zu zerlegen, müssen 19280000 Mol. Wasser anwesend sein. Daraus sieht man, daß die Zerlegung dieser beiden Nitrats durch eine nahezu gleiche Wassermenge stattfindet; eine Thatsache, welche mit dem Satz in Einklang steht, daß die Energie einer Säure von der Natur der mit ihr verbundenen Base unabhängig ist.

Studien über die Konstitution der hydraulischen Cemente, von O. REBUFFAT. (*Gazz. Chim. Ital.* 28 [b], 209.)

Verf. zieht aus seiner sehr umfangreichen Untersuchung die folgenden Schlusfolgerungen.

Die qualitative Konstitution aller hydraulischen Cemente ist nach der Erhärtung die gleiche; sie bestehen aus einer Mischung von Calciumhydrat, von hydriertem Calciumsilikat und Calciumaluminat neben kleinen Quantitäten von inneren Schlacken. Das Calciumsilikat ist das Orthosilikat und entspricht der Formel $2(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO})\text{H}_2\text{O}$. In den kieselreichen Cementen muß man auch eine kleine Menge von Metasilikat annehmen, welches sich nicht hydratisiert, aber mit den Aluminaten unter Bildung komplexer Calciumaluminiumsilikate reagiert. Diese Thatsache besitzt eine gewisse Wichtigkeit, um die Widerstandsfähigkeit dieser Cemente gegen Meerwasser zu erklären.

Die hydraulischen Cemente vor der Erhärtung können ihrer Konstitution nach in zwei Gruppen geteilt werden: 1. Kompakte, nicht krystallinische Cemente, welche aus einer Mischung von Kalk (die auch fehlen kann), Calciumorthosilikat und Calciumaluminat bestehen. Zu dieser Gruppe gehören die hydraulischen Kalke und die rasch erhärtenden Cemente. 2) Die zweite Gruppe, zu welcher die Portland- und die kieselreichen Cemente gehören, ist von den krystallinischen Cementen gebildet, welche aus einer krystallinischen Kombination oder Assoziation von $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$, mit CaO und einem Calciumaluminat bestehen.

Der Chemismus der Erhärtung besteht hauptsächlich in der Hydratation des Calciumorthosilikats zu $2(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO})\text{H}_2\text{O}$, welche auch von einer sekundären Hydratation des Calciumaluminats begleitet sein kann. Diese zwei Reaktionen finden bei den verschiedenen Cementen mit verschiedenen Modalitäten statt, welche die vorhandenen Versuche noch nicht mit genügender Sicherheit feststellen können.

Bücherschau.

Handbuch des Chemikers und des Technikers, von LUIGI GABBA. IV und 442 Seiten. Mailand bei U. HOEPLI 1898.

Das sauber gedruckte Büchlein stellt eine Art italienischen Chemikerkalenders dar. Es bietet dem Leser eine Sammlung von Tabellen physikalischer und chemischer Daten und eine Reihe chemisch-technischer Untersuchungsmethoden. Die Thatsache, daß das Büchlein schon in zweiter Auflage erschienen ist, beweist, daß es von seiten unserer Chemiker eine gute Aufnahme gefunden hat. Dem Buche ist eine Übersetzung der analytischen Tabellen von H. WILL hinzugefügt.

Miolati.

Die Fabrikation der Schwefelsäure, der Salpetersäure, des Natriumsulfats, der Salzsäure, von Dr. V. VENDER. VIII und 312 Seiten. Mailand bei U. HOEPLI 1897.

Verf. beschreibt kurz aber klar und vollständig die Fabrikation der Schwefelsäure und der mit ihr in Zusammenhang stehenden Verbindungen. Das Studium des kleinen Buches ist dem italienischen Chemie-Studierenden warm zu empfehlen, da sie leider auf der Universität keine Gelegenheit haben, sich mit der wirtschaftlich so wichtigen chemischen Technologie zu beschäftigen. Für die in der Industrie thätigen Chemiker ist gewiß das Buch zu kurz gefaßt. Wir wären dem Verleger sehr verpflichtet, wenn er andere ähnliche Bücher erscheinen lassen würde; mögen sie auch klein und unbedeutend erscheinen, so üben sie doch immer einen erfreulichen Einfluß auf die Entwicklung unserer chemischen Industrie aus.

Miolati.

Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien, von HANNS Freiherr von JÜPTNER (*Sammlung chemischer und chem.-technischer Vorträge*, herausgegeben von F. B. AHRENS). Stuttgart 1898.

Zusammenstellung der üblichen Methoden der Heizwertsbestimmung mit besonderer Berücksichtigung eines vor einigen Jahren vom Verf. gemachten diesbezüglichen Vorschlags.

FR. HEUSLER.

Die Gewinnung des Goldes, Vortrag, gehalten in der Generalversammlung des nassauischen Vereins für Naturkunde, von Dr. L. GRÜNHUT. Wiesbaden 1898.

Das anziehend geschriebene Büchlein behandelt in eingehender Weise die verschiedenen Vorkommnisse des Goldes auf der Erde, ihren Abbau und die Gewinnung. Die kleine Schrift wird gewiß allseitige Anerkennung finden.

RICHARD LORENZ.

Dr. Heinr. König & Co.

Leipzig-Plagwitz

Chemische Fabrik

empfehlen als Specialität:

Chemisch reine organische und anorganische Präparate

und übernehmen auf Wunsch

die Darstellung neuer Präparate.

Complete Einrichtung ganzer Laboratorien.

Alleinige Vertreter für die Vereinigten Staaten:

Richards & Co. Limited, New York und Chicago.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

Nanna

oder

Über das Seelenleben der Pflanzen.

Von

Gustav Theodor Fechner.

Zweite Auflage.

Mit einer Einleitung von **Kurd Laßwitz.**

1899. Eleg. geb. M. 6.—.

... Es war eine dankenswerte Idee der Verlags-handlung und des Herausgebers **Kurd Laßwitz**, der die neue Ausgabe auch mit einem biographisch-kritischen Vorwort eingeführt hat, eine zweite Auflage des lange vermißten Buches zu veranstalten, das nur mehr in antiquarischen Katalogen mit steigenden Preisen notiert wurde und gerade heuer sein 50jähriges Jubiläum feiern kann. Als es 1848 erschien, wurde es vielfach angefeindet; es spricht gewiß für den Wert dieser merkwürdigen Schrift, daß sie nach 50 Jahren mehr Freunde als Gegner finden wird. . . . Jeder Freund der Natur, und der Pflanzenwelt speziell, wird aus den 300 Seiten des geschmackvoll ausgestatteten Bandes eine Fülle tiefer, bleibender Anregung schöpfen.

Näg. Zeitung (München), 17. Dec. 1898.

Das Büchlein vom Leben nach dem Tode.

Von

Gustav Theodor Fechner.

Dritte Auflage.

M. 1.50; geb. in Leinwand M. 2.50.

Als ein höchliches Vermächtnis erscheint uns dies Büchlein vom Leben nach dem Tode, seit der hochverdienste, verehrungswürdige Verfasser desselben von uns geschieden. Nicht ein wissenschaftliches Werk will es sein und mit kritischem Scharfsinn gelesen werden, sondern ein freundiges und unverfälschtes Glaubensbekenntnis, das nur ein andächtiges Gemüt und eine willige Phantasie zu verstehen und zu würdigen vermag. . . . Jedem, welcher ein Feierstündchen für ernste, edle und schöne Bektäre sich offen hält, sei warm dies Bekenntnis einer großen Seele empfohlen. . . .

Blätter für literarische Unterhaltung.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Soeben erschien:

Repetitorium der Chemie.

Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen
sowie des

„Arzneibuches für das Deutsche Reich“

und anderer Pharmakopöen,

namentlich zum Gebrauche für Mediziner und Pharmazeuten.

Bearbeitet von

Dr. Carl Arnold,

Professor der Chemie an der Königlichen Tierärztlichen Hochschule zu Hannover.

Neunte verbesserte und ergänzte Auflage. — 1899. Preis geb. *M* 7.—.

Aus früheren Besprechungen:

Wir haben auf dies empfehlenswerte Werk wiederholt aufmerksam gemacht. *Dinglers polytechn. Journ.*

.... auch dem Techniker als Nachschlagebuch warm zu empfehlen. *Zeitschrift f. Instrumentenk.*

.... Den Erfolg verdankt es wohl nicht zum mindesten dem Umstande, dass es auf allen Gebieten nicht nur die letzten Resultate, sondern auch die neuesten Anschauungen in knapper Form zum Ausdruck bringt. *Zeitschr. f. d. physik. u. chem. Unt.*

.... Einfachheit der Darstellung und Berücksichtigung auch der neueren Entdeckungen zeichnen das Werk in bemerkenswerter Weise aus. *Naturw. Rundsch.*

.... Das Buch steht in jeder Beziehung auf der Höhe der Disziplin. *Naturwiss. Wochenschr.*

.... Ueber Anordnung und Brauchbarkeit des Buches brauchen wir kein Wort mehr zu sagen aber gerne benutzen wir die Gelegenheit, abermals allen, die sich aus Beruf oder Neigung mit Chemie befassen, das Repetitorium zu empfehlen. *Natur u. Offenbarung.*

.... In der nicht geringen Litteratur der chemischen Repetitorien hat das Arnold'sche den Sieg davongetragen, weil es wie kein anderes dem praktischen Bedürfnisse der Examinanden Rechnung trägt, nicht zu viel, aber auch nicht zu wenig bringt. *Naturae Novit.*

.... Es kann den Studierenden der Medizin, Tierheilkunde und Pharmazie als Repetitorium und dem Praktiker als kurzes Nachschlagebuch aufs wärmste empfohlen werden. *Zeitschr. f. Tiermed.*

.... Die grosse Verbreitung und Anerkennung, welche das Buch gefunden hat, beweist am besten, dass es seinem Zweck entspricht. Das Repetitorium kann besonders auch den studierenden Pharmazeuten bei der Vorbereitung zur Staatsprüfung aus voller Ueberzeugung empfohlen werden. *Apoth.-Ztg.*

.... In wie ausgezeichnete Weise das Arnold'sche Repetitorium diesen Anforderungen entspricht, geht aus dem Umstande hervor, dass es in 14 Jahren acht Auflagen erlebt hat. Bei der Beliebtheit des Buches erscheint jede weitere Empfehlung überflüssig. *Berichte d. Dtsch. Pharm. Ges.*

.... Der Verfasser scheut offenbar weder Mühe noch Sorgfalt, das Buch auf der Höhe der Zeit zu erhalten. *Centralbl. f. Agriculturchemie.*

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-
Göttingen, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS
ROOENBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBEET-Hannover,
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,
A. WERNER-Zürich, CL. WINKLER-Freiburg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**

in Zürich

in Clausthal.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss

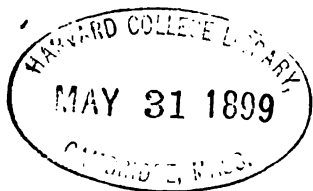
gegeben am 17. Mai 1899. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von
schiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Heftes M. 3.50.

Inhalt

	Seite
Arthur Rosenheim, Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren. III. Mitteilung. Experimentell bearbeitet von H. Lienau, K. Bierbrauer und M. Platsch	281
Hermann S. Schultze, Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink. Mit 1 Figur im Text	323
Hermann S. Schultze, Über das Leitvermögen von geschmolzenem Chlorzink. Mit 1 Figur im Text	333
P. Melikoff und L. Pissarjewsky, Übernio- und Übertantalsäure und ihre Salze	340
Theodore William Richards und Allerton Seward Cushman, Revision des Atomgewichtes von Nickel. Zweite Mitteilung. Die Bestimmung des Nickels im Nickelbromid. Mit 2 Figuren im Text . .	352
Referate	377
Bücherschau.	391

Alphabetisches Inhaltsverzeichnis der Referate und der Bücherschau.

- | | |
|--|--|
| <p>A begg, R., Die Silberkeimtheorie des latenten Bildes 379.</p> <p>Almén, E., Beiträge zur Kenntnis der Volumen- und Dichtigkeitsänderungen der Flüssigkeiten bei der Absorption von Gasen 377.</p> <p>Aloy, J., Über die Doppelchloride und -bromide des Urans 390.</p> <p>Arrhenius, S., Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit 382.</p> <p>Austin, M., s. Gooch, F. A.</p> <p>Barmwater, F., Über das Wesen des osmotischen Druckes 378.</p> <p>Barnes, J., Der Gebrauch von Titanverbindungen als Beizmittel und Farben 387.</p> <p>Barralet, E. S., Eine intensive Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd 386.</p> <p>Baxter, G. P., s. Richards, Th. W.</p> <p>Berg, A., Doppeljodate des Mangandioxyds 390.</p> <p>Berthelot, D., Über eine einfache Beziehung, die das Molekulargewicht von Flüssigkeiten als Funktionen ihrer Dichten und ihrer kritischen Konstanten ausdrückt 379.</p> <p>Blondel, Über einige Verbindungen von Titansäure mit Schwefelsäure 387.</p> <p>Blyth, A. W., Die Bestimmung von Nitriten und Nitraten durch Ferrochlorid 386.</p> <p>— Bestimmung von Borsäure, hauptsächlich durch physikalische Prozesse 388.</p> | <p>Bodländer, G., Über langsame Verbrennung 391.</p> <p>Bogorodsky, Über die deutliche Analogie zwischen den Eigenschaften von Hydrat und reinem Wasser 378.</p> <p>Boudouard, O., Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metalloxyden 387.</p> <p>Brauner, B., Beiträge zur Chemie des Thoriums; vergleichende Untersuchungen über die Oxalate der seltenen Erden 388.</p> <p>Bredig, G. und Pemsel, H., Über die vermeintliche Aktivierung des Luftsauerstoffes durch Bestrahlung 386.</p> <p>Brizard, L., Über die Zusammensetzung der Osmiamate 390.</p> <p>Brühl, J. W., Notiz über die Konstitution des Hydroxylamins 387.</p> <p>Brush, C. F., Das Messen kleiner Gasdrücke 377.</p> <p>— Die Übertragung strahlender Wärme durch Gase bei verschiedenen Drucken 377.</p> <p>Burdakoff und Kurnakoff, Über Lithiumbromomerkurit 388.</p> <p>Burgers, G. K., s. Goodwin, H. M.</p> <p>Byron, E., Über die Bestimmung der spezifischen Wärme der Salzlösungen nach Methode von D. Konowaloff 378.</p> <p>Chathaway, F. W. und Orton, K. J. P., Veränderte Formen von Apparaten zur Bestimmung von Halogenen und Ammoniak 386.</p> |
|--|--|



Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

III. Mitteilung.

Experimentell bearbeitet von H. LIENAU, K. BIERBRAUER
und M. PLATSOH.

In das ausgedehnte Gebiet der komplexen anorganischen Verbindungen ist erst durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation Klarheit gebracht. Die Unterscheidung dieser Körper von Doppelsalzen in eindeutigem Sinne ist durch die physikalisch-chemische Untersuchung wässriger Salzlösungen ermöglicht. Hat dadurch einerseits der Begriff der „Komplexität“ eine viel schärfere Begrenzung erfahren und wurden zahlreiche Verbindungen, die man bis dahin nur ihrer komplizierten Zusammensetzung halber als komplexe Salze betrachtete, den Doppelsalzen zugewiesen,¹ so zeigte sich doch auf der anderen Seite wieder, daß die Zahl der wirklich komplexen Verbindungen gerade unter den verhältnismäßig sehr einfach zusammengesetzten Salzen eine viel größere sei, als man bisher angenommen hatte. Die Doppelhalogenverbindungen vieler Metalle, wie des Quecksilbers, Kadmiums, Zinns, der Platinmetalle und anderer, gehörten, um nur eine Gruppe als Beispiel anzuführen, hierher, und dadurch erklärten sich auf einmal manche eigentümlichen analytischen Beobachtungen, die vorher zu verschiedenen Hypothesen Veranlassung gegeben hatten, in einfacher und befriedigender Weise.

Daß außerordentlich nahe Beziehungen zwischen Doppelsalzen und komplexen Verbindungen bestehen, dafür spricht nicht nur die

¹ Vergl. W. MEYERHOFFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1894.
Z. anorg. Chem. XX.

stöchiometrisch analoge Zusammensetzung mancher Körper, von denen einer der ersteren, der andere der zweiten Klasse angehört, sondern vor allem auch Übergänge von Doppelsalzen zu komplexen Verbindungen, und umgekehrt, die bei qualitativ gleich zusammengesetzten Salzen beobachtet werden. Es sei hier vor allem auf die Arbeiten¹ von RECOURA über die Chromsulfate verwiesen, in denen derartige Beobachtungen am klarsten zum Ausdruck kommen.

Es ist daher wohl mehr als wahrscheinlich, daß trotz des verschiedenen Verhaltens in wässriger Lösung die festen Doppelsalze und komplexen Verbindungen gleichen strukturellen Bau haben und es erscheint als ein wesentliches Verdienst der WERNER'schen Theorie,² daß diese Beziehungen durch die Formeln zum Ausdruck gebracht werden. Eindeutig beweisen werden sich solche Anschauungen wohl kaum lassen, bevor nicht einwandfreie Methoden zur Untersuchung des chemischen Aufbaues der Materie in festem Aggregatzustande vorliegen.

Eine Frage ist nun bei den bisherigen Versuchen über diese beiden Körperklassen vollständig unberührt geblieben: Woher kommt es, daß zwei Bestandteile eines „Mischsalzes“³ einmal ein komplexes Ion in wässriger Lösung bilden, ein anderes Mal jedes für sich dissoziieren, und von welchen Eigenschaften der beiden Bestandteile ist dieses Verhalten abhängig?

Es läßt sich bei unserer Kenntnis der Dissoziationsvorgänge von vornherein sagen, daß vor allem die Affinitätsgrößen der Bestandteile hierauf von Einfluß sein können. Bei den einfachen Basen und Säuren ist die Stärke des Dissoziationsgrades abhängig von der Ionisierungstendenz des Anions und Kations, und man hat demgemäß in der Bestimmung des Dissoziationsgrades ein Mittel an der Hand, die relative Basicität, bzw. Acidität der Basen und Säuren zu bestimmen. Ebenso steht der Dissoziationsgrad einfacher Salze in einem gewissen Zusammenhange mit der Ionisierungstendenz des Anions und Kations, ohne daß sich allerdings bisher die

¹ *Ann. Chim. Phys.* [7] 4, 1—34.

² Vergl. vor allem die Abhandlung über Chlorosalze (*Z. anorg. Chem.* 19, 158).

³ Als „Mischsalze“ sind sehr zweckmäßig nach dem ausgezeichneten kleinen Werke von H. BILTZ („Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie“, Kiel 1898) sowohl „Doppelsalze“ wie „komplexe Salze“ zusammenfassend zu bezeichnen.

Größe dieser Abhängigkeit direkt hat bestimmen lassen.¹ Auch bei Mischsalzen, die mehrere zur Anion-, bzw. Kationbildung befähigte Bestandteile enthalten, wird die Art der Dissoziation mit den Affinitätsgrößen dieser Bestandteile im Zusammenhange stehen und es ist hier das erstrebenswerte Ziel zahlenmäßig festzulegen, bei welchen Affinitätsverhältnissen die Bestandteile ein komplexes Ion oder andererseits mehrere einfache Ionen bilden müssen. Dieses letzte Ziel kann allerdings wohl erst in befriedigender Weise erreicht werden, wenn es möglich ist, absolute Zahlenwerte für den bisher noch ziemlich unklaren Affinitätsbegriff einzusetzen. Immerhin lassen auch jetzt schon gewisse Regeln für die Bildung komplexer Salze, bzw. Doppelsalze, allerdings vorläufig mehr in qualitativer Hinsicht, aus der Untersuchung vieler analog zusammengesetzter Verbindungen verschiedener nahe verwandter Elemente sich ableiten.

In dem Bestreben, wenn möglich, derartige Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, waren die in den früheren beiden Mitteilungen geschilderten Untersuchungen ausgeführt worden. Um festzustellen, inwieweit die Bildung komplexer Salze auf die Beständigkeit des komplexen Anions von den Affinitätsverhältnissen der Bestandteile abhängig sei, wurden komplexsaure Verbindungen anorganischer Oxyde mit organischen Säuren, deren Affinitätskonstanten bekannt sind, untersucht. Es wurde zunächst rein qualitativ festgestellt,² daß nur mehrbasische organische Säuren von ziemlich starker Acidität mit anorganischen Metallsäuren, wie Wolframsäure und Molybdänsäure, unter Entstehung komplexer Verbindungen reagieren. Eingehender untersucht wurden sodann die Verbindungen dieser Metallsäuren mit Oxalsäure und hierbei gefunden, daß, während verschiedene recht beständige Reihen von Molybdänoxalaten existieren, die Wolframsäure viel weniger reaktionsfähig ist.

Eine derartige Abhängigkeit der Reaktionen von der Acidität der Metalloxyde fand sich dann bei der eingehenden Untersuchung³ der komplexen Oxalate der Thonerde, des Chrom- und Eisenoxyds bestätigt.

Durch Messungen an der freien Molybdänoxalsäure wurde festgestellt, daß die Acidität der Oxalsäure durch die Verbindung mit

¹ Vergl. OSTWALD, *Lehrb. allgem. Chem.* (2. Aufl.) 2, 791.

² *Z. anorg. Chem.* 4, 352—373.

³ *Z. anorg. Chem.* 11, 175—248.

der Molybdänsäure um ungefähr das Siebzigfache abgeschwächt ist. Dies Ergebnis ist für die Anschauung über die Entstehung komplexer Säuren, die nach Art der Salzbildung sich zu vollziehen scheint, von Wichtigkeit.¹

Zur Vervollständigung dieser Ergebnisse sind die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen über die Verbindungen der Oxalsäure und ihrer Salze mit Urantrioxyd, Antimon-, Arsen- und Wismutesquioxid, sowie mit der Zinnsäure von den Herren HERMANN LIENAU, KARL BIERBRAUER und MAX PLATSCH ausgeführt. Die dabei gewonnenen Resultate dienen, wie am Schlusse dieser Mitteilung gezeigt ist, zur weiteren Stütze theoretischer Anschauungen über diese Körperklasse und gestatten einen etwas weiteren Ausbau dieser Theorie. Dieser bedarf aber, wie gleich hier hervorgehoben sein möge, seinerseits noch der Fundierung und muß, ehe er als gesichert angesehen werden kann, durch weitergehende Versuche bestätigt werden.

I. Über Alkaliuranyloxalate.

VON HERMANN LIENAU.²

Verbindungen des Urantrioxyds mit Oxalsäure und ihren Salzen sind bisher noch wenig untersucht worden. PÉLIGOT³ erhielt durch Fällung einer konzentrierten Lösung von Uranylнитrat mit Oxalsäure einen gelatinösen Niederschlag, der beim Rühren in der Wärme feinpulverig und krystallinisch wurde. Es war das normale Uranyloxalat $\text{UO}_3 \cdot \text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Durch Auflösen dieses Salzes in einer Lösung von Ammoniumbioxalat erhielt derselbe Forscher ein Ammoniumsalz der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{OUO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ und in analoger Weise etwas später EBELMEN⁴ ein entsprechendes Kaliumsalz $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Um die Einwirkungsweise des Urantrioxyds auf Alkalioxalate mit den früher untersuchten Reaktionen zwischen Molybdänsäure und Wolframsäure⁵ einerseits und Oxalaten andererseits direkt ver-

¹ Um ein fest begründetes Urteil über diese Vorgänge zu gewinnen, werden die Affinitätskonstanten einer Reihe komplexer Säuren zu bestimmen und mit den Affinitätskonstanten ihrer Komponenten zu vergleichen sein. Dahin zielende Versuche sind bereits in Angriff genommen.

² „Beiträge zur Kenntnis der Uransalze“. Inaug.-Dissert. von HERMANN LIENAU. (Berlin 1898.) Druck von O. BRANDSTETTER in Leipzig. S. 43—61.

³ *Lieb. Ann.* 43, 275.

⁴ *Lieb. Ann.* 43, 286.

⁵ L. c.

gleichen zu können, wurde auch hier derart verfahren, daß siedende wässrige Lösungen der oxalsauren Salze mit dem Metalltrioxyd abgesättigt wurden.

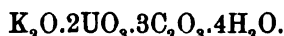
Zur Darstellung des Urantrioxyds wurde eine Urannitratlösung mit Ammoniak behandelt, der entstehende ammoniakhaltige Niederschlag getrocknet, fein zerrieben und 24 Stunden lang im Ölbade auf 250° erhitzt. Das erhaltene tieforange-gelbe Pulver war vollständig ammoniakfrei und äußerst reaktionsfähig.

Die wässrigen Lösungen neutraler Alkalioxalate lösen in der Siedehitze nur geringe Spuren des Trioxyds auf. Ausgenommen ist das Ammoniumoxalat, aus dessen Lösung bei anhaltendem Kochen das Urantrioxyd Ammoniak frei macht, bis Ammoniumbioxalat entstanden ist. Demgemäß verläuft hier die Reaktion ebenso wie zwischen Urantrioxyd und Ammoniumbioxalat.

Die Lösungen der sauren Alkalioxalate lösen dagegen in der Siedehitze eine bedeutende Menge des Urantrioxyds auf. Sie wurden mit dem Oxyde abgesättigt, die tiefgelben Lösungen, nach dem Abfiltrieren des ungelösten Urantrioxyds auf dem Wasserbade eingengt und aus ihnen beim Erkalten gut krystallisierende Salze von gelber Farbe erhalten.

Kaliumuranyloxalate.

Aus der Lösung krystallisierten zuerst glänzende, gelbe Krystalle monokliner Form aus. Die Analysen¹ führten zu der Formel:



		Berechnet:	Erhalten:			
K_2O	= 94	9.85 %	10.03	10.11	9.98 %	
2UO_3	= 574.8	60.08 „	60.24	60.23	60.31 „	
$3\text{C}_2\text{O}_3$	= 216	22.57 „	22.78	22.85	22.37	22.39 %
$4\text{H}_2\text{O}$	= 72	7.50 „				
		956.8				

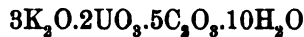
Aus der Mutterlauge krystallisierte in hellgefärbten, nicht glänzenden, zu Krusten vereinigten Krystallen eine zweite Verbindung, deren Analyse die Zusammensetzung ergab:



¹ Zur Analyse wurde die Substanz gegläht und in der salzsauren Lösung des entstehenden ziegelroten Rückstandes Uran und Alkali durch Schwefelammon getrennt. Oxalsäure wurde durch Titration mit Permanganat bestimmt.

	Berechnet:	Erhalten:
$K_2O = 94$	16.01 %	16.27 16.46 %
$UO_3 = 287.4$	48.82 „	48.83 %
$2C_2O_3 = 144$	24.46 „	24.53 24.28 %
$3\frac{1}{2}H_2O = 63$	10.71 „	
<hr/>		
588.4		

Die zweite Verbindung will EBELMEN¹ durch Absättigung einer Lösung von Kaliumbioxalat mit PÉLIGOT's Uranoxalat erhalten haben. Das erste Salz dagegen beschreibt er nicht, doch hat er durch Zusatz eines Überschusses von Kaliumbioxalat zu PÉLIGOT's Uranoxalat einen anderen Körper der Zusammensetzung

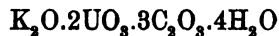


gewonnen. Um diese Angaben zu kontrollieren, wurde PÉLIGOT's Uraryloxalat dargestellt und ganz den Angaben des Entdeckers entsprechend erhalten.



	Berechnet:	Erhalten:
$UO_3 = 287.4$	69.42 %	69.31 69.24 %
$C_2O_3 = 72$	17.39 „	17.68 17.66 „
$3H_2O = 54$	13.19 „	
<hr/>		
413.4		

Bei der Absättigung einer Kaliumbioxalatlösung mit diesem Uranoxalat nach den Angaben von EBELMEN wurde jedoch nur die Verbindung

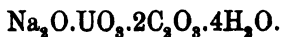


gewonnen. Das Salz liefs sich aus konzentrierter Lösung unzersetzt umkrystallisieren. Trotz wiederholter Versuche wurden die von EBELMEN beschriebenen Körper nicht erhalten.

Natriumuranyloxalat.

Durch Absättigung von Natriumbioxalat mit Urantrioxyd wurde nur ein Salz in feinen, glänzenden, gelben Blättchen erhalten. Dieselbe Verbindung — und nur diese — konnte durch Absättigung von Bioxalat mit PÉLIGOT's Uranoxalat dargestellt werden. Das ziemlich schwer lösliche Salz liefs sich unzersetzt umkrystallisieren.

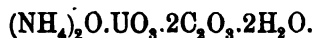
¹ l. c.



	Berechnet:	Erhalten:
$\text{Na}_2\text{O} = 62$	10.78 %	10.55 10.59 10.44 %
$\text{UO}_3 = 287.4$	49.90 „	49.82 49.61 49.82 „
$2\text{C}_2\text{O}_3 = 144$	25.00 „	25.00 25.10 24.94 „
$4\text{H}_2\text{O} = 72$		
<hr/>		
	565.4	

Ammoniumuranyloxalat.

Ein Ammoniumsalz wurde nach denselben Methoden wie das Natriumsalz in großen, gelben, durchsichtigen Krystallen monoklin, Zwillinge bildend, erhalten. Auch hier konnte nur eine Verbindung gewonnen werden:



	Berechnet:	Erhalten:
$(\text{NH}_4)_2\text{O} = 52$	10.00 %	9.61 9.78 %
$\text{UO}_3 = 287.4$	55.27 „	55.41 55.21 55.25 %
$2\text{C}_2\text{O}_3 = 144$	27.69 „	27.61 27.54 27.51 „
$2\text{H}_2\text{O} = 36$	7.04 „	
<hr/>		
	519.4	

Cäsiumuranyloxalat.

Da dem Kaliumsalze $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ analog zusammengesetzte Verbindungen weder mit Ammonium-, noch dem Natriumbioxalat erhalten werden konnten, wurde das entsprechende Cäsiumsalz dargestellt, um festzustellen, ob diese Verbindungsstufe nur dem Kalium eigentümlich sei oder sich auch bei dem ihm nächststehenden Elemente finde. Es krystallisierte die Verbindung in kleinen, gelbgrünen, monoklinen Tafeln, die sowohl in heißem wie in kaltem Wasser fast unlöslich waren.

Die Analyse führte zu der Formel:



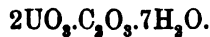
	Berechnet:	Erhalten:
$\text{Cs}_2\text{O} = 282$	26.01 %	26.15 26.80 %
$2\text{UO}_3 = 574.8$	53.79 „	53.82 53.81 „
$3\text{C}_2\text{O}_3 = 216$	20.20 „	20.34 20.27 „
<hr/>		
	1072.8	

Die eigentümliche Zusammensetzung des Kaliumsalzes findet hierdurch ihre volle Bestätigung.

Merkwürdigerweise gelang es nicht, ein der anderen Verbindungsreihe angehöriges Cäsiumsalz darzustellen; mehrfach wiederholte Versuche führten stets zu demselben Körper.

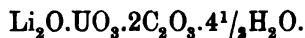
Lithiumuranyloxalat.

Dieses Salz wurde sowohl durch Absättigung von Lithiumbi-oxalat mit Urantrioxyd wie mit PÉLIGOT's Uranyloxalat aus sehr konzentrierter Lösung in großen monoklinen Krystallen erhalten. Dieselben waren jedoch nicht rein. Es verblieb bei der Umkrystallisation ein homogenes, mikrokristallinisches, gelbes, fast unlösliches Pulver. Dasselbe enthielt kein Lithium und erwies sich als ein basisches Uranyloxalat der Zusammensetzung



	Berechnet:	Erhalten:
2UO_3 = 574.8	74.88 %	74.24 %
C_2O_3 = 72	9.81 „	9.21 „
$7\text{H}_2\text{O}$ = 126	16.81 „	
<hr/>		
772.8		

Das nach beiden verschiedenen Methoden dargestellte Lithiumsalz hatte dieselbe Zusammensetzung:



	Berechnet:	Erhalten:
Li_2O = 30	5.58 %	5.68 5.67 %
UO_3 = 287.4	52.93 „	58.18 58.06 „
$2\text{C}_2\text{O}_3$ = 144	26.52 „	26.80 26.55 „
$4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ = 81	15.02 „	
<hr/>		
542.4		

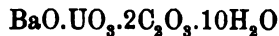
Baryumuranyloxalat.

Die erhaltenen Alkaliuranyloxalate der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3$ wurden in wässriger Lösung mit Erdalkalichloriden umgesetzt. Bei Zusatz von Calciumchlorid, sowie dem Strontiumchlorid blieben die Lösungen zunächst klar und setzten beim Stehen in der Kälte erst nach 12 Stunden, beim Sieden nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde Niederschläge der betreffenden Erdoxalate ab. Die Oxalsäure wurde hierbei jedoch niemals quantitativ aus der Lösung entfernt.

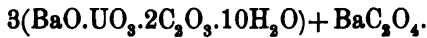
Bei der Umsetzung mit Baryumchlorid erstarrte die Lösung nach einiger Zeit bei geeigneter Konzentration zu einem Gemenge

feiner weißgelber Nadeln. Die mikroskopische Untersuchung sowohl wie die Analyse zeigte jedoch, daß das erhaltene Produkt nicht homogen war, sondern stets wesentliche Beimengungen von Baryumoxalat enthielt, die durch Umkrystallisation nicht ganz zu entfernen waren, da beim Lösen der gelben Nadeln stets eine teilweise Zersetzung des Baryumuranyloxalates — als solches war das erhaltene Produkt anzusprechen — eintrat.

Die Analyse einer mehrfach umkrystallisierten Darstellung, die verhältnismäßig wenig Baryumoxalat enthielt, gestattete jedoch die Zusammensetzung des Salzes zu ermitteln, dem die Formel:



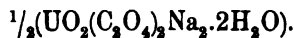
zukommt. Das analysierte Produkt war ein Gemenge von



		Berechnet:	Erhalten:
4BaO	= 612	24.30 %	24.16 24.41 %
8UO ₃	= 862.2	34.24 „	34.49 34.35 „
7C ₂ O ₃	= 504	20.01 „	20.19 19.97 „
30H ₂ O	= 540	21.45 „	
	<hr/> 2518.2		

Dieses Verhalten der Uranyloxalate bei der Umsetzung mit Erdalkalichloriden zeigt, daß wenigstens in den Verbindungen der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3$ komplexe Verbindungen mit dem komplexen Ion $\text{UO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 =$ vorliegen.

Um diese Annahme zu belegen, wurden Leitfähigkeitsbestimmungen des Natriumsalzes ausgeführt. Es wurden hierbei folgende Werte für die äquivalente Leitfähigkeit bei 25° ermittelt.



ν:	82	64	128	256	512	1024
λ:¹	66.0	72.5	76.9	81.7	86.1	90.8

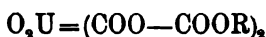
Es ergibt sich hieraus $\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 24.8$, ein annähernd normaler Wert für ein neutrales Salz einer zweibasischen Säure.

Ferner wurden Versuche unternommen, die Überführungszahlen desselben Salzes zu bestimmen, doch wurden keine befriedigenden Zahlenwerte erzielt, da an der Kathode sehr schnell Zersetzung des Komplexes durch das gebildete Alkali eintrat. Immerhin liefs sich

¹ Im Mittel aus drei Bestimmungen.

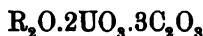
mit Bestimmtheit feststellen, daß in diesen Körpern das Uranyl mit der Oxalsäure wandert, also ein Bestandteil des Anions ist, während Parallelversuche mit dem bekannten Uranylkaliumsulfat $K_2(UO_2)(SO_4)_2 + 3H_2O$, einem unzweifelhaften Doppelsalze von Uranylsulfat mit Kaliumsulfat, zeigten, daß dort das Uranyl als Kation auftritt.

Während nun hiernach die Verbindungen $R_2O \cdot UO_3 \cdot 2C_2O_3$ als Salze eines komplexen Ions aufzufassen sind und die Struktur



haben, ist die zu dieser Reihe gehörige freie Säure nicht existenzfähig; es bildet sich bei Versuchen, dieselbe darzustellen, nur das oxalsaure Uranyl $O_2U \cdot C_2O_4$.

Als Doppelsalze dieser beiden Verbindungen sind wahrscheinlich das Kalium-, bezw. Cäsiumsalz:



zu betrachten; denn blieb eine verdünnte wässrige Lösung dieses Kaliumsalzes einige Zeit stehen, so schied sich das Uranyloxalat $UO_3 \cdot C_2O_4$ bald quantitativ ab, während als anderer Bestandteil die komplexe Verbindung $O_2U = (COO-COOR)_2$ in der Lösung verblieb.

II. Verbindungen des Antimontrioxyds und Wismutoxyds mit Alkalioxalaten.

Von KARL BIERBRAUER.¹

In einer früheren Mitteilung² war gezeigt worden, daß die Sesquioxyside des Aluminiums, Chroms und Eisens große Neigung zeigen, mit oxalsauren Salzen zu komplexen Verbindungen sich zu vereinigen. Die Mannigfaltigkeit der entstehenden Körper, sowie ihre Beständigkeit steht, wie auch hier nachgewiesen werden konnte, in naher Beziehung zu den Affinitätsgrößen der Sesquioxyside. Es waren Verbindungen der folgenden Zusammensetzung erhalten worden.

1. $3R_2O \cdot M_2O_3 \cdot 6C_2O_3$.
2. $2\frac{1}{2}R_2O \cdot M_2O_3 \cdot 5C_2O_3$.
3. $2R_2O \cdot M_2O_3 \cdot 4C_2O_3$.
4. $R_2O \cdot M_2O_3 \cdot 4C_2O_3$.

($R = K, Na, NH_4$, $M = Al, Cr, Fe$).

¹ „Über Verbindungen der Oxalsäure und ihrer Alkalisalze mit Arsen, Antimon und Wismuttrioxyd“. Inaug.-Dissert. von KARL BIERBRAUER (Basel 1898).

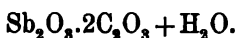
² l. c.

Hinzugefügt sei, daß auch andere nahestehende Sesquioxyde, wie die des Kobalts und Mangans, Doppeloxalate des ersten Typus bilden, wie KEHRMANN¹ nachgewiesen hat. Auch diese Verbindungen sind höchst wahrscheinlich komplexe Salze und bedürfen in dieser Beziehung noch einer eingehenderen Untersuchung, und es erscheint sehr wahrscheinlich, daß auch andere verwandte Körper, wie z. B. Vanadinsesquioxyd und Titansesquioxyd, die nach den schönen Arbeiten von PICCINI² ausgezeichnet zur Alaunbildung befähigt sind, sich ganz ebenso verhalten.

Es war nun zu untersuchen, ob die Sesquioxyde fernerstehender Elemente analoge Verbindungen bilden, ob diese Salze den komplexen Verbindungen zuzurechnen sind, und ob auch hier die Komplexität in Beziehungen zu der Affinität der Sesquioxyde steht. Daß Antimonsesquioxyd, sowie das entsprechende Oxyd des Arsens und wahrscheinlich auch des Wismuts komplexe Körper gerade mit organischen Säuren bilden, dafür sprechen die bekannten Verbindungen des Brechweinsteintypus.

Um zu ermitteln, inwieweit auch die Oxalsäureverbindungen dieser Oxyde den beobachteten Gesetzmäßigkeiten sich einordnen, war ein bereits vorliegendes größeres Beobachtungsmaterial experimentell zu prüfen.

PELIGOT³ erhielt durch Absättigen von Oxalsäure mit frisch gefälltem Antimonoxyd ein oxalsaures Antimonoxyd der Formel



Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde bei späteren Untersuchungen anderer Autoren bestätigt.

Angeregt durch die Untersuchung des Brechweinsteins und der analogen anderen weinsauren Salze suchten eine ganze Anzahl von Chemikern Verbindungen der Oxalsäure, die neben Antimonoxyd noch Alkali enthielten, darzustellen. Es gelang dies zunächst nur mit Kaliumbioxalat. Schon LASSAIGNE,⁴ sowie bald darauf BUSSEY⁵

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 1595; 24, 2325.

² *Z. anorg. Chem.* 11, 106; 13, 441; 17, 355. Für Vanadinsesquioxyd hat sich diese Vermutung kurz nach Beendigung dieser Arbeit durch die Mitteilung von PICCINI und BRIZZI (*Z. anorg. Chem.* 19, 394) bestätigt.

³ *Ann. Chim. Phys* [3] 20, 283.

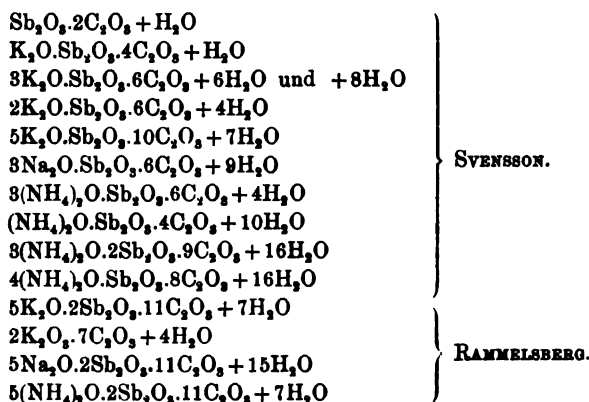
⁴ *Journ. Chim. med.* 3, 278; *Mag. Pharm.* 19, 142.

⁵ *Journ. Pharm.* 24, 616.

und später PÉLIGOT¹ erhielten durch Absättigung einer Lösung des Oxalats mit frisch gefälltem Ammontrioxyd schön krystallisierte Verbindungen, deren richtige analytische Festlegung jedoch, wie später festgestellt wurde, ihnen nicht gelang.

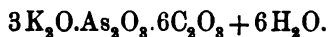
SOUCHAY und LENSSSEN² stellten eine Reihe anderer Antimon-oxydverbindungen rein dar; ihre Ergebnisse wurden durch die bald darauf folgende ausgedehnte Untersuchung von N. SVENSSON³ teils bestätigt, teils wesentlich erweitert.

Endlich hat noch RAMMELSBERG⁴ eine Reihe von Alkaliantimon-oxalaten dargestellt, so daß bisher die folgenden Verbindungen in der Litteratur angegeben sind:



Das Kaliumsalz $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 + 6$ oder $8\text{H}_2\text{O}$ findet in der Färberei als Ersatz für Brechweinstein eine umfangreiche Verwendung. Das technische Präparat hat jedoch keine konstante Zusammensetzung und ist deswegen schon der Gegenstand einiger Untersuchungen, so von PERCY KAY⁵ und WAGENER⁶ geworden.

An Verbindungen von Oxalaten mit arseniger Säure findet sich bisher nur ein von SOUCHAY und LENSSSEN⁷ angeblich erhaltene Salz der Zusammensetzung:



¹ l. c.

² *Lieb. Ann.* 105, 249 ff.

³ Lunds Univers. Årskrift 1867. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3, 314.

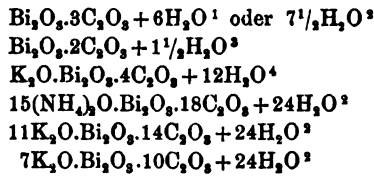
⁴ *Pogg. Ann.* 93, 177.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 546.

⁶ Ebendasselbst 22, 288.

⁷ l. c.

Von Verbindungen des Wismutoxyds mit Oxalsäure und Alkali-oxalaten sind die folgenden beschrieben worden:

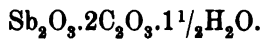


Oxalsaures Antimonoxyd.

PELIGOT beschreibt, wie oben erwähnt, eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. SVENSSON erhielt den gleichen Körper bei Fällung einer Lösung von Antimontrioxyd in Weinsäure mit einer konzentrierten Oxalsäurelösung als krystallinisches Pulver. Ein schon früher von BERZELIUS⁵ beschriebener Körper der Zusammensetzung $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$ konnte trotz vielfacher Versuche von den späteren Autoren nicht erhalten werden.

Bei der Wiederholung des von SVENSSON beschriebenen Versuches wurde das Salz als ein schneeweißer, aus gut ausgebildeten mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten.

Seine Untersuchung⁶ führte zu Werten, die bis auf den Wassergehalt mit den Resultaten PELIGOT's und SVENSSON's übereinstimmen und die Zusammensetzung ergeben:



	Berechnet für $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:	Berechnet für $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:	Erhalten:		Erhalten von SVENSSON:
Sb_2O_3	= 62.74 %	64.00 %	62.63	62.40 %	63.81 %
C_2O_3	= 31.37 „	32.00 „	31.41	31.47 „	31.39 „
H_2O	= 5.89 „	4.00 „			

¹ SCHWARZENBERG, *Lieb. Ann.* 64, 126. MUIR, *Jahresber.* 1878, 293.

² SOUCHAY und LENSSEN, l. c.

³ HEINZ, *Lieb. Ann.* 111, 205.

⁴ SVENSSON, l. c.

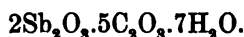
⁵ *Lehrb. d. Chemie* (5. Aufl.) 3, 1124.

⁶ Zur Bestimmung der antimonigen Säure wurden gewogene Mengen des Salzes unter Zusatz von Weinsäure gelöst, die Lösung mit Natriumbikarbonat übersättigt und mit $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung titriert. Zur Bestimmung der Oxalsäure wurde aus einer schwefelsauren Lösung des Salzes Antimontrisulfid durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und im Filtrat nach dem Wegkochen des überschüssigen Schwefelwasserstoffes die Oxalsäure mit Permanganatlösung titriert.

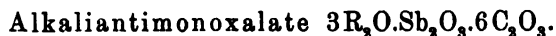
Wie ersichtlich, stimmt auch der von SVENSSON erhaltene Oxalsäurewert besser auf einen Gehalt von $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, während von ihm zu viel Antimontrioxyd gefunden wurde. Dies kann jedoch leicht auf die nicht ganz einwandfreie gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Antimons zurückgeführt werden, während die bei vorliegenden Versuchen angewendete jodometrische Titration völlig eindeutig ist.

Die Verbindung, die als ein basisches Antimonoxalat aufzufassen ist, zersetzt sich bei Zusatz verdünnter Alkalien oder beim bloßen Kochen mit Wasser unter Abscheidung von antimoniger Säure.

Weitere Versuche zum Zwecke, oxalsäurereichere Antimonverbindungen etwa der möglichen Zusammensetzung $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$ oder $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3$ zu erhalten, die vielleicht einer hypothetischen komplexen Antimonoxalsäure entsprächen, wurden derart angestellt, daß konzentrierte wässrige Oxalsäurelösung teils in der Siedehitze, teils im Druckrohre bald mit einem Überschusse, bald mit berechneten Mengen frisch gefällten Antimonoxyds behandelt wurden. Es wurde hierbei ein in haardünnen Nadeln krystallisierender Körper, jedoch fast stets mit etwas überschüssigem Antimontrioxyd gemengt, erhalten. Einige fast reine Präparate wurden analysiert; die Resultate machen es wahrscheinlich, daß hier ein Antimonoxalat anderer Zusammensetzung vorliegt, wenn auch die Ergebnisse nicht als ganz sicher bezeichnet werden können, da bei der Zersetzlichkeit auch dieses Salzes an ein Umkrystallisieren des aus stark oxalsaurer Lösung erhaltenen Produktes nicht gedacht werden konnte. Die Analysen führen zu der Formel:



	Berechnet:	Erhalten:
$2\text{Sb}_2\text{O}_3 = 576$	54.24 %	54.39 55.15 %
$5\text{C}_2\text{O}_3 = 360$	33.89 „	33.42 33.58 „
$7\text{H}_2\text{O} = 126$	11.87 „	
<hr/>		
1062		

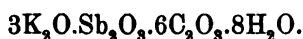


Die Verbindungen dieser Zusammensetzung entsprechen vollständig den beständigsten bei den Sesquioxiden des Aluminiums, Eisens und Chroms erhaltenen komplexen Oxalaten. Beschrieben sind in der Litteratur schon einige dieser Salze, doch sind ihre Darstellungsmethoden nicht genau angegeben; auch fehlen noch

irgendwelche Versuche über den Charakter dieser Körper, die man bisher meist als Doppelsalze von neutralen Oxalaten mit Antimonoxalat betrachtete. Dafs diese Anschauungsweise wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, erhellt schon daraus, dafs ein Antimonoxalat der Zusammensetzung $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ nicht existiert.

Das Kaliumsalz wurde dargestellt durch Absättigung einer siedenden konzentrierten Lösung von Kaliumbioxalat mit frisch gefälltem Antimontrioxyd. Das Antimontrioxyd mufs in kleinen Mengen in die stark siedende Lösung eingetragen werden, bis gerade Sättigung eingetreten ist; dann wird schnell unter Anwendung eines Heifswassertrichters filtriert, und im erkalteten Filtrate scheiden sich grofse Mengen zu sternförmigen Gruppen vereinigter Nadeln aus. Wird nicht so schnell gearbeitet und die übersättigte Lösung noch länger gekocht, so leidet die Ausbeute, da das gebildete Salz sich dann teilweise wieder zersetzt.

Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel:



	Berechnet:	Erhalten:
$3\text{K}_2\text{O} = 282$	24.60 %	24.77 24.75 24.58 %
$\text{Sb}_2\text{O}_3 = 288$	25.13 „	25.37 25.27 24.98 „
$6\text{C}_2\text{O}_3 = 482$	37.69 „	37.80 37.56 37.70 „
$8\text{H}_2\text{O} = 144$	12.58 „	
	1146	

Das Salz ist in kaltem Wasser unzersetzt löslich, doch tritt nach kurzem Stehen, ebenso beim Erwärmen, Trübung durch Abscheidung von antimoniger Säure ein. Bei Zusatz einiger Tropfen stärkerer Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure, zu der klaren, wässrigen Lösung beginnt sofort eine starke Abscheidung von oxalsaurem Antimonoxyd, $\text{Sb}_2\text{O}_3.2\text{C}_2\text{O}_3.1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, in schön ausgebildeten Nadeln.

Diese Reaktion macht es sehr wahrscheinlich, dafs die Verbindung als das Kalisalz einer sehr schwachen komplexen Säure $\text{Sb}=(\text{COO}-\text{COOH})_3$, anzusprechen ist, die, in freiem Zustande nicht beständig, sofort in das Antimonoxalat übergeht.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde die äquivalente Leitfähigkeit bei 25° bestimmt; doch trat hierbei stets bei einer Verdünnung von $\frac{1}{128}$ -normal plötzliche Zersetzung der vorher klaren Lösung ein, und die Leitfähigkeit stieg sehr schnell, ein Zeichen dafür, dafs an Stelle des langsam wandernden komplexen Ions

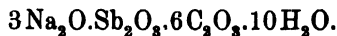
$\text{Sb}(\text{COO}-\text{COO})_3 \equiv$ das stark leitende Oxalsäureion getreten war. Für die messbaren Verdünnungen wurden die folgenden Werte erhalten:

ν :	16	32	64
λ :	73.8	81.8	89.3.

Die Darstellung des entsprechenden Natriumsalzes bereitet wesentlich größere Schwierigkeiten, da diese Verbindung viel unbeständiger ist, wie das Kalisalz. Wurde das sehr schwer lösliche saure oxalsäure Natron in der Siedehitze mit frisch gefällter antimoniger Säure abgesättigt, so lösten sich zwar bedeutende Mengen derselben auf; sowie jedoch ein geringer Überschuß hinzugesetzt war, trat plötzlich totale Zersetzung unter Abscheidung fast der ganzen schon gelösten Menge ein. Es wurde deswegen die Absättigung nicht in starker Siedehitze, sondern auf dem Wasserbade sehr vorsichtig vorgenommen.

Aus der erkalteten filtrierten Lösung schied sich zunächst eine bedeutende Menge unveränderten Natriumbioxalates ab, dem wechselnde, aber stets geringe Mengen antimoniger Säure beigemischt waren. Der zweite Anschuß brachte dann eine starke Ausscheidung reiner antimoniger Säuren, und nunmehr war offenbar in der Lösung, nachdem beide Komponenten sich teilweise wieder ausgeschieden hatten, ein Gleichgewichtszustand wieder eingetreten; denn der dritte Anschuß brachte diamantglänzende, monokline Prismen, denen geringe Mengen kleinerer, scheinbar rhombischer, auch stark brechender Krystalle beigemischt waren. Im vierten Anschusse endlich schieden sich nur die kleineren Krystalle, allerdings in nicht allzu großer Ausbeute, aus.

Die größeren Krystalle erwiesen sich als ein Antimonoxalat von komplizierter Zusammensetzung, auf das weiterhin zurückzukommen sein wird; die kleineren rhombischen Krystalle jedoch waren das erwartete Salz. Seine Analyse führte zu der Formel:

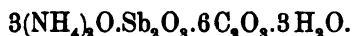


		Berechnet:	Erhalten:	
$3\text{Na}_2\text{O}$	= 186	17.13 %	17.48	17.32 %
Sb_2O_3	= 288	26.52 „	26.20	26.43 „
$6\text{C}_2\text{O}_3$	= 432	39.78 „	39.75	39.81 „
$10\text{H}_2\text{O}$	= 180	16.57 „		

1086

Das Salz zeigt dieselben Reaktionen wie das Kalisalz, nur ist seine wässrige Lösung noch wesentlich unbeständiger und zersetzt sich schon in der Kälte nach wenigen Minuten.

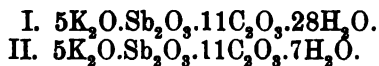
Die ersten Versuche, das Ammoniumsalz dieser Reihe darzustellen, verliefen ergebnislos. Bei Absättigungen in wässriger Lösung schied sich das angewendete Ammoniumbioxalat größtenteils wieder unverändert aus oder es entstanden sehr komplizierte Doppelverbindungen. Da sich nun aus dem Verhalten des Kalium wie des Natriumsalzes offenbar ergeben hatte, daß das komplexe Ion dieser Verbindungen sehr unbeständig ist und durch Wasser sehr leicht hydrolytisch gespalten wird, so mußte man die Bildung der Salze begünstigen können, wenn man die Hydrolyse nach Möglichkeit erschwerte. Zu diesem Zwecke wurde die mit Antimontrioxyd abgesättigte, halb konzentrierte Lösung von Ammoniumbioxalat unmittelbar nach dem Erkalten mit ungefähr der gleichen Menge Alkohol versetzt. Es krystallisierten reichliche Mengen unveränderten Ammoniumoxalats aus. Nach 12stündigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat mit 3 Volumen absolutem Alkohol vermischt. Es schied sich ein voluminöser, glänzend weißer, krystallinischer, aus verfilzten kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der abgesaugt und lufttrocken zur Analyse verwendet wurde:



	Berechnet:	Erhalten:
$3(\text{NH}_4)_2\text{O} = 156$	17.67 %	17.88 17.67 %
$\text{Sb}_2\text{O}_3 = 288$	30.06 „	29.97 30.09 „
$6\text{C}_2\text{O}_3 = 432$	46.45 „	46.10 46.27 „
$3\text{H}_2\text{O} = 54$	5.82 „	
<hr/>		
930		



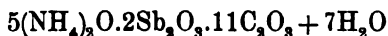
Wurde das oben beschriebene Kalisalz in wässriger Lösung gekocht bis gerade Zersetzung eintrat und dann von der ausgeschiedenen antimonigen Säure abfiltriert, so krystallisierten, nachdem in dem ersten Anschusse größere Mengen des unveränderten Ausgangsproduktes sich abgeschieden hatten, im zweiten monokline Prismen aus. Das Salz wurde bei zwei Darstellungen mit verschiedenen Wassergehalten erhalten. Die Analysen führten zu den folgenden Formeln:



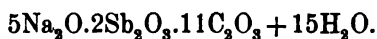
	I. Berechnet:	Erhalten:	II. Berechnet:	Erhalten:
K_2O	20.07 %	20.46 %	24.06 %	24.11 %
Sb_2O_3	24.59 „	24.87 24.41 %	29.33 „	29.22 „
C_2O_3	33.81 „	33.47 %	40.82 „	40.01 „
H_2O	21.53 „			

Das Salz zersetzt sich schon bei Übergießen mit kaltem Wasser unter reichlicher Abscheidung von antimoniger Säure.

Genau dieselbe Verbindung mit gleichem Wassergehalt wie die zweite der obigen Darstellungen hatte RAMMELBERG¹ direkt bei der Absättigung von Kaliumbioxalat mit antimoniger Säure neben dem vorherbeschriebenen Kaliumantimonoxalat erhalten. Ihre Bildung ist offenbar darauf zurückzuführen, daß er in verdünnter Lösung unter lang anhaltendem Kochen absättigte, wobei das primär gebildete normale Salz sich teilweise wieder zersetzte. Ganz in derselben Weise erhielt er das entsprechende Ammonium- und Natriumsalz:



und



Trotz einer großen Anzahl unter den verschiedensten Versuchsbedingungen ausgeführter Darstellungen gelang es nicht, diese wiederum zu erhalten. Bei allen Versuchen ging die Zersetzung weiter, es schied sich antimonige Säure aus und das angewendete Bioxalat krystallisierte unverändert.

Natürlich ging die Zersetzung der normalen Antimonoxalate $3\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3$ auch über diese Zwischenstufe hinaus, wenn unter Zusatz verdünnter Lösungen der Ätzalkalien gearbeitet wurde.

Dieser Mißerfolg ist bei der außerordentlichen Zersetzlichkeit dieser Salzreihe darauf zurückzuführen, daß es nicht gelang, die richtigen Konzentrationsbedingungen, die RAMMELBERG wohl zufällig traf und nicht beschrieb, zu erhalten. Jedenfalls dürfte die Existenz einer Verbindungsreihe der angegebenen Zusammensetzung unzweifelhaft sein.

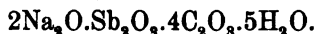
Die nahe Beziehung dieser Körperklasse zu der bei den Aluminiumoxalaten auf ganz analogem Wege erhaltenen Salzreihe, der Konstitution $\text{Al}_2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{---} \end{smallmatrix} (\text{COO} - \text{COOR})_6$ geht schon aus der Zusammensetzung hervor. Ob diese Verbindungen wie die vorige Reihe als komplexe Salze zu betrachten sind, liefs sich bei ihrer Zersetzlichkeit experimentell nicht entscheiden.

¹ Pogg. Ann. 93, 127.

² Z. anorg. Chem. 11, 184.

Natriumantimonoxalat, $2\text{Na}_2\text{O}.\text{Sb}_2\text{O}_3.4\text{C}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$.

Bei der Darstellung des oben beschriebenen Natriumantimonoxalats $\text{Sb} \equiv (\text{COO}.\text{COO}.\text{Na})_3.5\text{H}_2\text{O}$ hat es sich, wie angegeben, in größeren Mengen ein zweites Salz in großen monoklinen Prismen gebildet. Die Analyse dieses Körpers, der bei mehrfach wiederholten Darstellungen stets wieder erhalten wurde, führte zu der Formel:

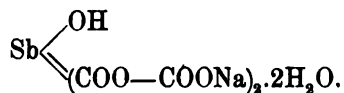


	Berechnet:	Erhalten:		
$2\text{Na}_2\text{O} = 124$	15.69 %	15.73	15.74	15.96 %
$\text{Sb}_2\text{O}_3 = 288$	36.45 „	36.38	36.16	36.42 „
$4\text{C}_2\text{O}_3 = 288$	36.45 „	36.56	36.11	36.30 „
$5\text{H}_2\text{O} = 90$	11.41 „			
<hr/>				
	790			

Das Salz zersetzt sich bereits mit kaltem Wasser unter Abscheidung von antimoniger Säure, giebt bei Behandlung mit verd. Schwefelsäure $\text{Sb}_2\text{O}_3.2\text{C}_2\text{O}_3.1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und zeigt im übrigen alle Reaktionen des Antimons wie der Oxalsäure.

Ein analog zusammengesetztes Kalium- oder Ammoniumsalz konnte trotz zahlreicher Versuche nicht gewonnen werden.

In ihrer Zusammensetzung entspricht die Verbindung vollständig komplexen Reihen, die bei den Aluminium-, sowie Chromoxalaten erhalten wurden, und findet demgemäß ihre Konstitution wohl ihren Ausdruck in der Formel:



Ob wirklich das halbe Wassermolekül als Konstitutionswasser gebunden ist, läßt sich bei der Unbeständigkeit der Verbindung in der Wärme experimentell nicht ermitteln; anderenfalls würde die verdoppelte Anhydridformel der Konstitution entsprechen.

Alkali antimonoxalate, $\text{R}_2\text{O}.\text{Sb}_2\text{O}_3.4\text{C}_2\text{O}_3$.

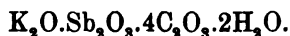
Die Verbindungsreihen, deren molekulare Zusammensetzung dieser Formel entspricht, hatten sich bei den Oxalaten des Eisen-, Aluminium- und Chromoxydes sehr beständig gezeigt. Es war nachgewiesen worden, daß diese Körper als die normalen Salze einbasischer komplexer Säuren die Konstitution:

hatten.

Ihre Bildungsweise war eine sehr einfache.

Bei den vorliegenden Körpern dagegen war die Darstellung einer entsprechenden Verbindungsreihe der gröfseren Zersetzlichkeit gemäß mit Schwierigkeiten verknüpft. Es gelang nur, das Kalium- und Ammoniumsalz zu erhalten, die auch SVENSSON schon früher beschrieben hat.

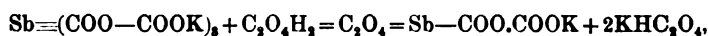
Zur Darstellung des Kaliumsalzes wurde die konzentrierte Lösung einer gewogenen Menge des normalen Kaliumantimonoxalats, $\text{Sb} \equiv (\text{COO} - \text{COOK})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit der für ein Molekül berechneten Menge krystallisierter Oxalsäure versetzt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die möglichst schnell von etwa ausgeschiedener antimoniger Säure abfiltrierte Lösung schied während des Erkaltes in einander verwachsene Krystallnadeln ab, die sich mikroskopisch scharf von den prismatischen Krystallen des normalen Kaliumantimonoxalats, das nach dem vollständigen Erkalten auskrystallisierte, unterschieden. Die Analysen des ersten Anschusses ergaben für die Verbindung die Formel:



		Berechnet:	Erhalten:	
K_2O	= 94	13.32 %	13.48	13.96 %
Sb_2O_3	= 288	40.80 „	40.56	40.75 „
$4\text{C}_2\text{O}_3$	= 288	40.80 „	40.78	40.86 „
$2\text{H}_2\text{O}$	= 36	5.08 „		
	706	100.00 %		

SVENSSON will dieselbe Verbindung mit einem Gehalt von 1 Mol. Krystallwasser bei Einwirkung von Ätzkali auf eine mit Sb_2O_3 versetzte siedende Lösung von Kaliumbioxalat erhalten haben; doch schlugen bei vorliegenden Versuchen alle Darstellungen nach dieser Vorschrift fehl. Es trat stets Zersetzung unter Abscheidung von antimoniger Säure ein.

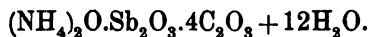
Die Bildungsweise der obigen Verbindung findet ihren Ausdruck in der Gleichung:



die allerdings nicht quantitativ verläuft.

Zur Gewinnung des entsprechenden Ammoniumsalzes wurde eine konzentrierte Lösung von zwei Gewichtsteilen Ammonium-

Siedehitze mit antimoniger Säure behandelt, bis die Ausscheidung krystallisierten Antimonoxalats das Ende der Reaktion anzeigte. Es schieden sich aus der filtrierten Lösung schöne prismatische Krystalle aus — allerdings nur in sehr geringer Ausbeute — deren Analyse zu der Formel führte:



	Berechnet:	Erhalten:
$(\text{NH}_4)_2\text{O} = 52$	6.17 %	6.36 6.04 %
$\text{Sb}_2\text{O}_3 = 288$	34.12 „	34.10 %
$4\text{C}_2\text{O}_3 = 288$	34.12 „	34.35 „
$12\text{H}_2\text{O}_2 = 216$	25.59 „	
844	100.00 %	

Eine entsprechende Natriumverbindung zu erhalten, gelang, wie schon erwähnt, nicht.

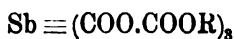
Die Salze dieser Verbindungsreihe unterscheiden sich in ihrer Reaktion von den normalen Antimonoxalaten nur durch ihre außerordentliche Unbeständigkeit gegen Wasser. Schon in der Kälte zersetzen sie sich vollständig unter Abscheidung von antimoniger Säure.

Die in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Alkali-antimonoxalate entsprechen in ihrer Zusammensetzung sämtlich Verbindungen, die bei der Einwirkung von Oxalaten auf Aluminium-, Chrom- und Eisenoxyd erhalten wurden und die dort sowohl bei chemischer wie bei physikalischer Prüfung als sehr beständige komplexe Salze sich erwiesen. Für die vorliegende Verbindung lassen sich experimentelle Belege hierfür, der Zersetzlichkeit der Salze halber, schwer erbringen; aus den gemachten Beobachtungen aber lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen.

Die Verbindungen $2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, sowie $2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{C}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ sind als einfache Salze des Antimontrioxyds und nicht etwa als eine komplexe Antimonoxalsäure aufzufassen. Die erstere Verbindung entsteht zwar durch Zersetzung der Alkali-antimonoxalate, dieselben sind aber nicht direkt aus ihr synthetisch aufzubauen.

Bei den Alkali-antimonoxalaten zeigte sich in sehr hohem Maße die Beständigkeit des komplexen Anions von der wechselnden Basizität des Kations abhängig, und gelang es daher nicht, in allen

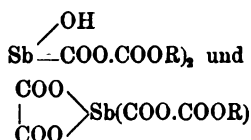
den als normale Verbindungen zu bezeichnenden Salzen der Zusammensetzung



deutlich hervor, da, während das Kalisalz verhältnismäßig beständig ist, das Natriumsalz sich schon als wesentlich zersetzlicher erweist und das Ammoniumsalz sich in wässriger Lösung direkt überhaupt nicht bildet.

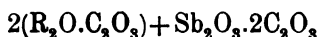
Immerhin dürfte für das Kaliumsalz durch die Leitfähigkeitsbestimmung die Komplexität erwiesen sein. Da aber selbst bei ihm schon in mittlerer Verdünnung hydrolytische Zersetzung des komplexen Ions eintritt, so konnte für das Natrium- und Ammoniumsalz nicht derselbe experimentelle Nachweis geführt werden; doch dürften auch diese Körper unzweifelhaft als komplex zu betrachten sein.

Ebensowenig liefs sich für die Verbindungen der Formel:

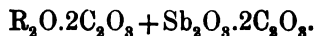


durch physikalische Methoden experimentell der Beweis der Komplexität erbringen, da dieselben noch wesentlich zersetzlicher sind; doch dürfte aus folgenden Erwägungen hervorgehen, dafs thatsächlich Komplexität vorliegt.

Wären die Verbindungen dieser beiden Reihen Doppelsalze, so müßten sie sich aus den Komponenten zusammensetzen



bezw.



Es gelang nun trotz zahlreicher verschiedener Versuche niemals, eines der Salze durch die Einwirkung dieser Komponenten auf einander darzustellen, so dafs sie kaum als Molekularverbindung von Antimonoxalat mit Oxalaten betrachtet werden können. Kann man demnach die Salze der Zusammensetzung:

1. $3\text{R}_2\text{O.Sb}_2\text{O}_3.6\text{C}_2\text{O}_3,$
2. $2\text{R}_2\text{O.Sb}_2\text{O}_3.4\text{C}_2\text{O}_3,$
3. $\text{R}_2\text{O.Sb}_2\text{O}_3.4\text{C}_2\text{O}_3$

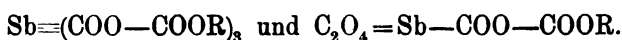
Verbindungsreihe $5\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{C}_2\text{O}_3$, die den Thonerdeoxalaten $5\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{C}_2\text{O}_3$ annähernd entspricht, diese Frage kaum definitiv entschieden.

Doppelsalze der komplexen Antimonoxalate.

Neben den bisher beschriebenen „komplexen“ Antimonoxalaten giebt es eine Reihe scheinbar wesentlich komplizierterer Verbindungen, deren Analoga bei der Thonerde u. s. w. nicht zu existieren scheinen. Diese Körper, die schon von den früheren Autoren erhalten sind, stellen sich in Wirklichkeit als recht einfache Doppelsalze der obigen komplexen Antimonoxalate mit Alkalibioxalaten dar. Ihre Entstehungsweise erscheint ganz natürlich, wenn man bedenkt, daß die Antimonoxalate sich nur bei Gegenwart eines großen Überschusses der Oxalate bilden können, um die Möglichkeit einer hydrolytischen Zersetzung zu vermindern, und aus den Endlaugen, in denen die Oxalate sich immer mehr anreichern, dann Molekularverbindungen derselben mit den Antimonoxalaten sich ausscheiden.

Die Aluminium-, Chrom- und Eisenoxalate, viel beständigere komplexe Körper, bedürfen zu ihrer Entstehung nicht des Überschusses der Oxalate und daher finden sich dort derartige Doppelsalze nicht.

Es sind demnach zu unterscheiden Doppelsalze der Verbindungen:



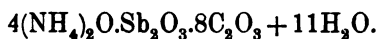
In diese beiden Reihen lassen sich alle bisher dargestellten komplizierten Verbindungen einordnen.

Nr.	Formel	Doppelsalze	Darsteller
I.	$4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sb} = (\text{COO} - \text{COORH}_4)_3 + \text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	SVENSSON und BIERBRAUER
II.	$5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sb} = (\text{COO} - \text{COOK})_3 + 2\text{KHC}_2\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	do.
III.	$2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Sb} - \text{COO} \cdot \text{COONH}_4 + \text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	BIERBRAUER
IV.	$2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Sb} - \text{COO} \cdot \text{COOK} + \text{KHC}_2\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	SVENSSON
V.	$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	$4(\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Sb} - \text{COO} \cdot \text{COONH}_4) (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	do.

sich hier nicht einordnen läßt, ist ein von RAMELSBERG angeblich erhaltenes Salz: $2K_2O.Sb_2O_3.7C_2O_3.4H_2O$, dessen Existenz jedoch, wie aus der Originalmitteilung¹ ersichtlich mehr als fraglich erscheint.

Von diesen Doppelsalzen sind die folgenden in der vorliegenden Arbeit erhalten und analysiert worden:

Doppelsalz I:² Bei der Absättigung von wässriger Ammoniumbioxalatlösung mit antimoniger Säure in der Siedehitze krystallisierten, nachdem die Hauptmenge des angewendeten Bioxalats sich unverändert abgeschieden hatte, in den letzten Anschüssen neben Ammoniumbioxalat schön ausgebildete rhombische Tafeln des durch Wasser leicht zersetzlichen Salzes aus. Dieselben wurden mechanisch ausgesucht und analysiert:



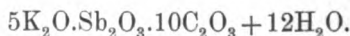
	Berechnet:	Erhalten:
$4(NH_4)_2O = 208$	16.38 %	16.39 %
$Sb_2O_3 = 288$	22.68 „	22.87 „
$8C_2O_3 = 576$	45.35 „	45.32 „
$11H_2O = 198$	15.59 „	
1270	100.00 %	

SVENSSON beschreibt dasselbe Salz mit einem Gehalt von $16H_2O$.

Doppelsalz II: Aus den Endlaugen der Darstellungen des normalen Kaliumantimonoxalates



krystallisierten meist stark glänzende Krystalle des durchaus homogenen, in kaltem Wasser unersetzt löslichen Salzes aus.



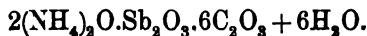
	Berechnet:	Erhalten:
$5K_2O = 470$	27.89 %	27.67 27.97 %
$Sb_2O_3 = 288$	17.09 „	17.21 17.15 „
$10C_2O_3 = 720$	42.73 „	42.67 42.45 „
$12H_2O = 216$	12.29 „	
1694	100.00 %	

¹ l. c.

² Nach der obigen Tabelle.

Nach SVENSSON enthält die Verbindung nur 7 Mol. Krystallwasser.

Doppelsalz III: Bei den Versuchen, die zu dem Doppelsalz I geführt hatten, krystallisierte mitunter, ohne dafs die scheinbar zufälligen Versuchsbedingungen festgelegt werden konnten, ein Salz von etwas anderem Aussehen aus, dessen Analyse zu folgendem Resultate führte:

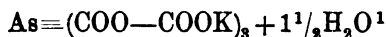


	Berechnet:	Erhalten:
$2(\text{NH}_4)_2\text{O} = 104$	11.16 %	11.86 %
$\text{Sb}_2\text{O}_3 = 288$	30.90 „	30.93 31.23 %
$6\text{C}_2\text{O}_3 = 432$	46.35 „	46.25 %
$6\text{H}_2\text{O} = 108$	11.59 „	
932	100.00 %	

Das analoge Kaliumsalz (IV) wurde von SVENSSON in zolllangen Prismen erhalten, bei der vorliegenden Arbeit jedoch nicht wieder dargestellt.

Das Doppelsalz V ist von SVENSSON durch Absättigung einer Lösung von neutralem Ammoniumoxalat mit oxalsaurem Antimonoxyd gewonnen.

Zahlreiche Versuche, Verbindungen des Arsentrioxyds mit Oxalsäure und Alkalioxalaten darzustellen, die den Antimonoxalaten entsprächen, verliefen ergebnislos und berechtigten zu der Annahme, dafs komplexe Verbindungen oder Doppelsalze der arsenigen Säure und Oxalsäure nicht existenzfähig sind. Selbst die einzige bisher beschriebene derartige Verbindung, das dem Antimonoxalate analoge Kalisalz:



erwies sich als ein Gemenge von Kaliumbioxalat und arseniger Säure.²

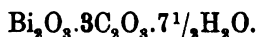
Oxalsaures Wismutoxyd.

Kocht man eine Oxalsäurelösung mit frisch gefälltem Wismutoxydhydrat, so wird nur ein Teil desselben in mikrokrystallinisches Wismutoxalat übergeführt, der grösste Teil des Oxyds bleibt aber

¹ SOUCHAY und LENSSEN, *Lieb. Ann.* 105, 155.

² Ausführlicher: BIERBRAUER, Dissertation S. 46—49.

gegen erhält man bei Zusatz einer konzentrierten Oxalsäurelösung zu einer schwach salpetersauren Lösung von Wismutnitrat einen schneeweißen krystallinischen Niederschlag, dessen Analyse¹ die Zusammensetzung ergab:



	Berechnet:	Erhalten:
Bi_2O_3 = 466	57.04 %	57.52 57.47 %
$3\text{C}_2\text{O}_3$ = 216	26.44 „	26.35 26.20 „
$7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ = 135	16.52 „	
817		

Im Gegensatz zur antimonigen Säure bildet also Wismutoxyd ein normales gesättigtes Oxalat. Ein basisches Salz, entsprechend der Zusammensetzung des Antimonoxalates, konnte hier nicht erhalten werden.

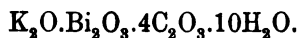
Kaliumwismutoxalat.

Wurde eine Lösung von Kaliumbioxalat mit frisch gefälltem Wismutoxydhydrat oder mit neutralem Wismutoxalat erwärmt oder gekocht, so wurden nur geringe Mengen derselben gelöst und es schied sich alsbald wieder neutrales Wismutoxalat aus. Wurde dagegen eine konzentrierte Lösung von normalem Kaliumoxalat auf dem Wasserbade mit neutralem Wismutoxalat behandelt, so gingen bedeutende Mengen des letzteren in Lösung und die von dem Überschusse des Wismutsalzes abfiltrierte Lauge schied beim Erkalten eine bedeutende Menge eines krystallinischen Salzes ab, das aus sehr schön ausgebildeten mikroskopischen, zu sternförmigen Aggregaten verwachsenen Säulen bestand. Unmittelbar nach dem Er-

¹ Zur Wismutbestimmung wurde ein Teil in einem gewogenen Porzellantiegel mit ungefähr der fünffachen Menge chemisch reinen Cyankalis schwach geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, das hinterbleibende metallische Wismut auf einem vorbereiteten und gewogenen Goochtiiegel abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Der Porzellanschmelztiegel wurde zurückgewogen und etwaige Gewichts differenzen desselben — herrührend von Glasurteilchen, die bei der Cyankalischmelze abblättern und sich dann auf dem Goochtiiegel befinden — von dem Gewichte des Metalles in Abzug gebracht. Zur Alkali bestimmung wurde aus einer zweiten Probe das Wismut durch Schwefelwasserstoff entfernt und im Filtrat das Alkali als Sulfat gewogen. Die Oxalsäure wurde mit Permanganat titriert.

bedeutende Mengen neutralen Kaliumoxalats beimengen.

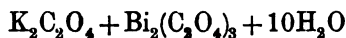
Die Analysen des reinen Produktes, das bei wiederholten Darstellungen stets in gleicher Zusammensetzung erhalten wurde, führten zu der Formel:



	Berechnet:	Erhalten:
K_2O = 94	9.16 %	9.16 9.06 %
Bi_2O_3 = 466	45.22 „	45.14 45.16 „
$4\text{C}_2\text{O}_3$ = 288	28.07 „	28.28 28.25 „
$10\text{H}_2\text{O}$ = 180	17.55 „	
<hr/>		
1028		

Das Salz ist in der Kälte unlöslich, in heissem Wasser dagegen zersetzt es sich vollständig; es zeigt sämtliche Reaktionen des Wismuts und der Oxalsäure.

Trotzdem hier eine Wismutverbindung vorliegt, die in ihrer Zusammensetzung den komplexen Oxalaten der antimonigen Säure entspricht, ist sie sicherlich nur als ein Doppelsalz der Zusammensetzung:



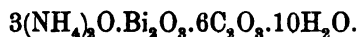
anzusprechen; denn während die Antimonverbindung durch Lösen von antimoniger Säure in Bioxalat entsteht und eine Zerlegung desselben in $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ nicht angängig ist, da eine Verbindung $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ nicht existiert, entsteht das Wismutsalz nur direkt aus seinen Komponenten.

Die anderen von SOUCHAY und LENSSEN beschriebenen komplizierten Verbindungen sind nichts anderes als Gemenge dieses Doppelsalzes mit neutralem Kaliumoxalat, wie sie bei unvorsichtigem Arbeiten auch bei vorliegendem Versuche erhalten wurden. $11\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{C}_2\text{O}_3$ ist das obige Doppelsalz, gemengt mit 10 Molekülen $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, die angebliche Verbindung $7\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{C}_2\text{O}_3$ dasselbe Salz, gemengt mit 6 Molekülen Kaliumoxalat. Diese Formeln sind also als selbständige chemische Verbindungen aus der Litteratur zu streichen.

Ammoniumwismutoxalat.

Dieses Salz wurde ganz ebenso wie die Kaliumverbindung durch Lösen von oxalsaurem Wismutoxyd in einer konzentrierten heissen Lösung von neutralem Ammoniumoxalat dargestellt und krystalli-

sierte beim Erkalten sofort in grösser Menge in mikroskopischen Krystallen von sehr charakteristischem, pyramidenartigem Habitus aus. Es mußte hier noch schneller als bei dem Kaliumsalze gearbeitet werden, da sich sonst Ammoniumoxalat der Verbindung beimengte.



	Berechnet:	Erhalten:
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$ = 156	12.64 %	12.49 12.48 %
Bi_2N_2 = 466	37.76 „	37.89 37.86 „
$6\text{C}_2\text{O}_3$ = 432	35.01 „	35.15 35.07 „
$10\text{H}_2\text{O}$ = 180	14.59 „	
1234	100.00 %	

Auch diese Verbindung ist unzweifelhaft ein Doppelsalz der Komponenten



Das von SOUCHAY und LENSSEN angegebene Ammoniumsalz $15(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{C}_2\text{O}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ ist nur als ein Gemisch dieser Verbindung mit 12 Molekülen Ammoniumoxalat aufzufassen und als chemische Verbindung aus der Litteratur zu streichen. Gemische ähnlicher Zusammensetzung wurden auch bei der vorliegenden Arbeit wiederholt erhalten.

Entsprechende Natriumverbindungen waren trotz wiederholter Versuche nicht darzustellen. Das schwer lösliche Natriumoxalat löste zwar geringe Mengen Wismutoxalat in der Siedehitze; aus der Lösung schieden sich aber beide Komponenten unverändert aus, ohne daß eine Verbindung eingetreten war. Auch dieses Verhalten spricht dafür, daß bei den Wismutsalzen im Gegensatze zu den Antimon- salzen nur Doppelsalze vorliegen. Dort hat das Natriumoxalat seine ursprünglichen Eigenschaften, z. B. seine Schwerlöslichkeit, verloren und tritt mit der antimonigen Säure zu einer leicht löslichen komplexen Verbindung zusammen, hier wahrt es seine spezifischen Eigenschaften derartig, daß es mit dem Wismutoxalat infolge seiner Schwerlöslichkeit sich nicht verbindet.

III. Zinnoxalsäure Salze.

Von MAX PLATSCH.¹

Über das Verhalten der frisch gefällten Zinnsäure gegen Oxal- säure und ihre sauren Salze sind bisher nur einige kurze Bemerk-

¹ Inaug.-Dissert. (Basel 1898) S. 41—49.

achteten, dass frisch gefälltes Zinnsäurehydrat sich in einer Lösung von Oxalsäure in großen Mengen auflöste, dass die gesättigte Lösung zu einer gummiähnlichen, nicht krystallisierenden, in Wasser löslichen Masse eintrocknete, und erhielten aus einer mit Zinnsäure nicht ganz abgesättigten Lauge eine in Blättchen krystallisierende Masse, deren Zusammensetzung annähernd auf die Formel $6\text{SnO}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ stimmte. Dieser Formel nach scheint ihnen keine chemische Verbindung vorgelegen zu haben. Neuerdings hat E. PÉCHARD² Verbindungen der Titansäure und Zinnsäure mit oxalsauren Salzen dargestellt, indem er die konzentrierten wässerigen Lösungen von Oxalsäure und sauren Oxalaten mit frisch gefällter Titansäure, bezw. Zinnsäure absättigte. Aus der abgesättigten Lösung des Kaliumbioxalats erhielt er eine reiche Ausbeute monokliner, weißer, glänzender Krystalle, deren Analyse ihn zu der den Titansäureverbindungen entsprechenden Formel: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SnO}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ führte. Aus diesem Salze stellte er durch Umsetzung mit Baryumchlorid ein entsprechendes Baryumsalz dar, dessen Analyse er jedoch nicht angibt, und aus letzterem will er durch Zersetzung mit Schwefelsäure die in verfilzten Nadeln krystallisierende freie Oxalzinnsäure erhalten haben, die er jedoch ebenfalls nicht weiter untersuchte. Erneute Versuche, diese und andere Verbindungen der Zinnoxalsäure darzustellen, führten zu Ergebnissen, die wesentlich von denen PÉCHARD's abwichen.

Zinnoxalsaures Kalium.

Zur Darstellung der Präparate wurde ein frisch gefälltes Zinnsäurehydrat verwendet, das durch Fällen einer Lösung von Zinntetrachlorid mit Ammoniak in der Kälte erhalten war. Das ausgefällte Zinnsäurehydrat wurde nach Möglichkeit durch wiederholtes Dekantieren ausgewaschen. Ganz frei von Chlorammonium konnte es jedoch nicht erhalten werden, da es bei wiederholtem Dekantieren bis zur vollständigen Reinheit sich nicht mehr absetzte und eine Filtration oder das Kolieren des sehr schleimigen Niederschlages vollständig ausgeschlossen war. Zudem geht das frisch gefällte Zinnsäurehydrat bei zu langer Behandlung selbst beim Stehen unter Wasser, wie ja auch durch vielfältige andere Beobachtungen fest-

¹ *Lieb. Ann.* 89, 104.

² *Compt. rend.* 116, 1513.

gestellt ist, ausserordentlich schnell in die nicht lösliche Modifikation über. Der geringe Gehalt an Chlorammonium war ausserdem für die vorliegenden Versuche ganz indifferent, da die erhaltenen Salze aus ziemlich verdünnten Lösungen frei von den Beimengungen auskrystallisierten.

Eine gesättigte Lösung von Kaliumbioxalat nahm in der Siedehitze eine sehr grosse Menge des frisch gefällten Zinnsäurehydrats auf. Beim Abkühlen schied diese Lösung grosse Mengen colloidalen Zinnsäure ab, die beim Erhitzen stets wieder in Lösung ging. Die Lauge wurde deswegen vollständig abgekühlt und, solange durch weitere Ausscheidung von Zinnsäurehydrat eine Trübung entstand, durch Filtration geklärt. Die Analyse der ausgeschiedenen Masse, die beim Trocknen auf Thon eine glasartige Struktur annahm, zeigte, dass fast reine Zinnsäure vorlag.

Aus der klaren Mutterlauge, die beim Stehen keine weitere Zinnsäure mehr absetzte, krystallisierte eine grosse Menge weisser, monokliner Krystalle aus, deren qualitative Untersuchung ergab, dass sie sowohl Kalium wie Zinnsäure und Oxalsäure in grossen Mengen enthielten. Die üblichen qualitativen Reaktionen der Zinnsäure waren in diesem Salze vollständig verdeckt.¹ Wurde in die salzsaure Lösung des Körpers Schwefelwasserstoff eingeleitet, so trat nur eine ausserordentlich geringe Abscheidung von Zinnsulfid ein. Erst nachdem die Oxalsäure durch Oxydationsmittel entfernt war, konnte das Zinn scharf nachgewiesen werden. Die qualitative Untersuchung zeigte dabei schon, dass zur Vernichtung der Oxalsäure Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung nicht angewandt werden konnte, eine Beobachtung, die für die quantitative Untersuchung des Salzes von Bedeutung war, denn auch bei Anwendung von schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung wurde nur eine sehr geringe Ausscheidung von Zinnsulfid durch Schwefelwasserstoff beobachtet, offenbar, weil sich in der Lösung eine komplexe Zinnschwefelsäure gebildet hatte. Erst durch die Anwendung einer salzsauren Kaliumpermanganatlösung wurde eine, wie die spätere Untersuchung zeigte, quantitative Ausfällung des Zinnsulfids erreicht.

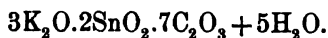
¹ Es ist bekannt, dass Oxalsäure die Fällung des Sn^{IV} durch H_2S verhindert. Siehe *PRESENTUS*, *Qual. Anal.*, S. 224 und *Quant. Anal.* 1, 637.

diesen Beobachtungen in einer Portion die Oxalsäure durch Kaliumpermanganat titriert, in einer zweiten Probe die Oxalsäure durch einen Überschuss einer salzsauren Kaliumpermanganatlösung in der Siedehitze zerstört, der sich dabei ausscheidende Braunstein durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd reduziert und das Zinn durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff als Zinnsulfid gefällt wurde. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde durch kurzes Aufkochen der Lösung ausgetrieben, der gut abgesetzte Niederschlag abfiltriert und nach dem Trocknen in einem gewogenen Porzellantiegel durch vorsichtiges Glühen und endlich durch Behandlung mit Salpetersäure in Zinndioxyd übergeführt. Zur Alkalibestimmung wurde in einer dritten Probe die Oxal- und Zinnsäure durch Behandlung mit Mercuronitratlösung und aufgeschlemmtem Quecksilberoxyd ausgefällt, und im Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff das Alkali als Sulfat zur Wägung gebracht.

Die Analysen ergaben Resultate, die, wie schon erwähnt, vollständig von denen PÉCHARD's abwichen. Es wurden Salze aus verschiedenen Darstellungen, wie mehrfach unkrystallisierte Produkte analysiert, die zu folgenden Ergebnissen¹ führten.

Angewandte Substanz	Gefunden	%
g	g	
0.9350	0.4184 K ₂ SO ₄	24.17 K ₂ O
0.6442	0.2865 „	24.01 „
0.7198	0.3193 „	23.96 „
0.3814	0.1714 „	24.27 „
0.5220	0.1332 SnO ₂	25.51 SnO ₂
0.6472	0.1683 „	26.00 „
0.8660	0.2234 „	25.79 „
0.4290	0.1838 C ₂ O ₃	42.85 C ₂ O ₃
0.4668	0.1999 „	42.83 „
0.4838	0.2070 „	42.80 „
0.3272	0.1403 „	42.89 „

¹ Die Analysenresultate seien hier wegen der Abweichungen von PÉCHARD's Resultaten ausführlicher angegeben.



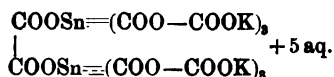
	Berechnet:	Erhalten:
$3K_2O = 282$	23.97 %	24.10 %
$2SnO_2 = 300$	25.51 „	25.76 „
$7C_2O_3 = 504$	42.86 „	42.84 „
$5H_2O = 90$	7.66 „	7.30 „
1176	100.00 %	100.00 %

Die Abweichung der erhaltenen Resultate von denen PÉCHARD's zeigt die folgende Tabelle:

Erhalten im Mittel	Berechnet für $3K_2O \cdot 2SnO_2 \cdot 7C_2O_3$ $+ 5H_2O$	Nach PÉCHARD berechnet für $K_2O \cdot SnO_2 \cdot 2C_2O_3$ $+ 7H_2O$
$K_2O = 24.10 \%$	23.97 %	18.28 % K_2O
$SnO_2 = 25.76 \%$	25.51 „	29.18 „ SnO_2
$C_2O_3 = 42.84 \%$	42.86 „	28.01 „ C_2O_3
$H_2O = 7.30 \%$	7.65 „	24.51 „ H_2O

Ein Salz, das die von PÉCHARD's angegebene Zusammensetzung hat, konnte trotz wiederholter Versuche nicht erhalten werden.

Die Verbindung ist klar im Wasser löslich und läßt sich unzersetzt beliebig oft umkrystallisieren. Die Reaktionen der Zinnsäure sind, wie aus obigen Ausführungen schon hervorgeht, in dem Salze vollständig „verdeckt“. Ebenso bleiben aber auch die gewöhnlichen Reaktionen der Oxalsäure aus, und kann man daher die Verbindung unzweifelhaft als „komplex“ bezeichnen. Die Struktur des ziemlich kompliziert zusammengesetzten Salzes kommt zum Ausdruck in der Formel:



Die Versuche zur Darstellung des Natrium- und Ammoniumzinnnoxalats

in der entsprechenden Weise wie beim Kaliumsalz verliefen merkwürdigerweise resultatlos. Beide Bioxalate nahmen in siedender Lösung allerdings eine große Menge von Zinnsäure auf, die sich zum Teil beim Erkalten, ebenso wie beim Kaliumsalz, wieder ausschied. Beim weiteren Eindunsten der Lösung jedoch sowohl in der

stets weitere Zersetzung in die Ausgangsmaterialien ein, es schied sich Zinnsäure flockig ab und die sauren Alkalioxalate krystallisierten unverändert aus. Beim Ammoniumsalz hatte sich allerdings die Form verändert, es schied sich das Oxalat in sehr feinen, asbestartig verfilzten Nadeln ab, doch enthielten dieselben, wie die wiederholte quantitative Untersuchung zeigte, nur sehr geringe Spuren von Zinnsäure. Eine ähnliche Veränderung der äusseren Form saurer Oxalate ist schon früher bei den Oxalwolframaten¹ beobachtet worden; eine ausserordentlich geringe Beimengung von saurem Kaliumwolframat brachte das Kaliumbioxalat ebenfalls in asbestartigen Nadeln zur Ausscheidung. Ebenso wie in dem vorliegenden Fall nahm das Produkt die ursprüngliche Krystallform des Bioxalats an, sowie durch wiederholtes Umkrystallisieren die geringe Beimengung entfernt war.

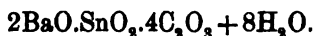
Baryumzinnoxalat.

Wurde eine Lösung des vorigen Salzes mit äquivalenten Mengen Baryumchlorid versetzt, so schieden sich alsbald grosse Mengen fast unlöslicher, weisser Nadeln ab. Die Mutterlauge gab beim Stehen im Exsiccator unter vollständiger Zersetzung Abscheidung von Zinnsäure und Auskristallisation von Kaliumoxalat und Kaliumchlorid; Zur Analyse wurde das Baryum durch möglichst geringe Mengen Schwefelsäure gefällt und Zinnsäure im Filtrat nach Oxydation der Oxalsäure mit salzsaurer Kaliumpermanganatlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Sie führte zu folgenden Ergebnissen:

Angew. Subst. g	Gefunden g	%
0.2813	0.1490 BaSO ₄	34.79 BaO
0.2826	0.1488 „	34.59 „
0.3096	0.1630 „	34.57 „
0.2826	0.0490 SnO ₂	17.33 SnO ₂
0.3096	0.0528 „	17.06 „
0.1276	0.0404 C ₂ O ₃	31.89 C ₂ O ₃
0.1802	0.0580 „	32.23 „
0.4988	0.1600 „	32.09 „
0.2206	0.0710 „	32.21 „

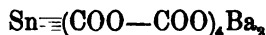
¹ ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 4, 361.
Z. anorg. Chem. XX.

Hieraus berechnet sich die Formel:



	Berechnet:	Erhalten:
2BaO = 806	84.46 %	34.65 %
SnO ₂ = 150	16.89 „	17.19 „
4C ₂ O ₃ = 288	32.42 „	32.05 „
8H ₂ O = 144	16.23 „	16.11 „
888	100.00 %	100.00 %

Es wurden drei verschiedene Darstellungen des Salzes mit demselben Ergebnis untersucht. Auch dieses Salz hat also eine wesentlich andere Zusammensetzung als PÉCHARD sie für sein Baryumsalz annimmt, und da auch hier eine offenbar komplexe Verbindung vorliegt, kann man ihre Struktur durch die Formel:



ausdrücken, während PÉCHARD's Formel ebenso wie für das Kaliumsalz zu der Struktur:



führen würde.

Es wurde versucht, durch Umsetzung des Kaliumzinnoxalsäures mit äquivalenten Mengen Calcium-, Strontium- und Nickelchlorid zu entsprechenden Verbindungen zu gelangen, doch verliefen die Versuche resultatlos; es schied sich beim Stehen neben freier Zinnoxalsäure das Metalloxalat ab.

Zinnoxalsäure.

Bei der Absättigung siedender Oxalsäurelösungen mit Zinnsäurehydrat wurden außerordentlich große Mengen des letzteren gelöst.¹ In der Kälte erstarrte die ganze Lösung zu einer gelatinartigen Masse, die beim Trocknen eine porzellanartige Färbung annahm. Das Produkt war in heißem Wasser löslich und schied sich beim Erkalten unverändert aus. Die analytische Untersuchung ergab, daß ein Körper von wechselnder Zusammensetzung vorlag und daß er in wesentlichem nur aus kolloidaler Zinnsäure und Beimengung von Oxalsäure bestand. Thatsächlich liefs sich auch durch vorsichtiges Behandeln mit kaltem Wasser der Oxalsäuregehalt allmählich herabsetzen. Auf diesem Wege war also eine freie Zinnoxalsäure nicht zu erhalten.

¹ Derartige Lösungen werden von einigen Fabriken unter dem Namen „Oxalsaures Zinn in Lösung“ als Beize für Färbereizwecke in den Handel gebracht.

PÉCHARD durch Versetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten werden. Vielmehr entstanden auch so beim Einengen über Schwefelsäure syrupöse Massen von kolloidaler Zinnsäure, die nicht zum Krystallisieren zu bringen waren. Es scheint demnach eine freie Zinnoxalsäure nicht existenzfähig zu sein und die von PÉCHARD als solche angesprochenen, aus syrupöser Lösung krystallisierenden Nadeln sind wohl eine etwas mit Zinnsäure verunreinigte Oxalsäure, die sich aus syrupösen Lösungen oft in dieser Form ausscheidet.

IV.

Die hier mitgeteilten Untersuchungen bestätigen die schon in den früheren Arbeiten beobachtete Abhängigkeit der Bildung komplexer Anionen von der relativen Affinität ihrer Bestandteile.

Es ist nunmehr für drei Reihen nahe mit einander verwandter Metalloxyde, bezw. Metallsäuren untersucht worden, wie sie unter ganz analogen Bedingungen auf Lösungen von Oxalsäure und Alkalioxalaten einwirken, welche Verbindungen dabei entstehen und ob diese Verbindungen den „komplexen“ Körpern oder den Doppelsalzen zugerechnet werden müssen. Diese drei Reihen umfassen:

1. die Trioxyde des Molybdäns, WOLFRAMS und URANS, die der sechsten Gruppe des periodischen Systems angehören;

2. die Sesquioxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens, die obgleich nicht einer Gruppe angehörig, doch chemisch aufs nächste verwandt sind;

3. die Sesquioxyde des Arsens, Antimons und Wismuts, sämtlich Elemente der fünften Gruppe.

Ferner untersucht, aber bisher außerhalb des Zusammenhanges mit nahestehenden Verbindungen sind die Oxalsäureverbindungen der Vanadinsäure, sowie der Zinnsäure.¹

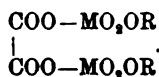
Von den Oxyden der ersten dieser Gruppen erwies sich die Molybdänsäure als die reaktionsfähigste. Von einer sehr beständigen „komplexen“ Oxalmolybdänsäure² der wahrscheinlichen Konstitution

¹ Die letzteren bilden mit den Oxalaten der Titansäure, deren Eigenschaften demnächst in anderem Zusammenhang beschrieben werden, und denen des Thoriumdioxys (BRAUNER, *Journ. Chem. Soc.* 73, 951) eine vierte Reihe, die dieselben Gesetzmäßigkeiten zu bestehen scheinen wie für die drei obigen.

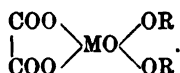
² *Z. anorg. Chem.* 4, 362.



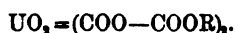
lassen sich neutrale und saure Salze darstellen. Eine zweite Reihe sehr beständiger Verbindungen zeigt die Zusammensetzung:



Schon viel weniger mannigfaltig sind die Oxalsäureverbindungen der Wolframsäure, einer wesentlich schwächeren Säure wie die vorige. Die freie Oxalwolframsäure läßt sich nicht isolieren; nur die Neutralsalze dieser hypothetischen komplexen Säure sind darstellbar. Sie zeigen die Zusammensetzung:



Das dritte Glied dieser Reihe, das Urantrioxyd, hat an und für sich nur noch sehr schwach elektronegative Eigenschaften; in den meisten Uranylverbindungen fällt ihm die Rolle des Kations zu. Mit Alkalioxalaten verbindet es sich noch zu komplexsauren Salzen, mit allerdings sehr wenig beständigem komplexen Ion, der Zusammensetzung:



Die freie Säure ist nicht existenzfähig; statt ihrer entsteht stets ein oxalsaures Uranyl $\text{UO}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$. Es nimmt die Mannigfaltigkeit der komplexen Verbindungen, die Beständigkeit des komplexen Ions innerhalb dieser Gruppe mit abnehmender Acidität der Metallsäure ab.

Genau dieselbe Erscheinung war, wie am Schlusse der zweiten Mitteilung gezeigt ist,¹ bei den Oxyden der zweiten obigen Reihe den Sesquioxiden des Aluminiums, Chroms und Eisens hervorgetreten, von denen das erste vier verschiedene beständige Reihen komplexer Alkalioxalate, das zweite nur drei, das dritte nur zwei zu bilden im stande war. Es sei hier betreffs der näheren Begründung auf die angezogene Stelle verwiesen.

Von den Oxyden der dritten Gruppe geht das Arsentrioxyd, das am stärksten saure, Verbindungen mit Oxalaten überhaupt nicht ein. Antimontrioxyd dagegen bildet eine gröfsere Anzahl verschiedener Verbindungen, die den komplexen Oxalaten des Aluminium-

¹ Z. anorg. Chem. 11, 220.

kydes u. s. w. in der Zusammensetzung ganz entsprechen, deren komplexes Ion jedoch wesentlich zersetzlicher ist. Die Verbindungen $b \equiv (\text{COO} - \text{COOR})_3$ sind sicher als „komplexe“ Salze zu bezeichnen; die Verbindungen $\text{Sb} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \end{smallmatrix} (\text{COO} - \text{COOR})_2$ und $\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Sb} - \text{COO} - \text{COOR}$ sehr wahrscheinlich ebenfalls. Analoge Verbindungen des Wismutkydes jedoch charakterisieren sich ganz eindeutig als Doppelsalze.

V. Die Beziehungen von Doppelsalzen und komplexsauren Salzen zu einander.

In Mischsalzen MS_1S_2 , die aus drei qualitativ verschiedenen, durch die gewählten Symbole ausgedrückten Bestandteilen bestehen, teilt M den am stärksten elektropositiven,¹ S_2 den am stärksten elektronegativen Komponenten dar. S_1 kann sowohl elektropositiv wie elektronegatig sein, in ersterem Falle jedoch stets schwächer als M im letzteren schwächer als S_2 .

Für die Dissoziation derartiger Verbindungen sind wie leicht ersichtlich, die folgenden drei Möglichkeiten² gegeben; sie seien zugleich durch einige Beispiele belegt, welche die nahen Beziehungen der verschiedenen Gruppen zu einander vor Augen führen.

1. Dissoziation in ein Kation $\overset{+}{M}$ und zwei Anionen \bar{S}_1 und \bar{S}_2 . Das Mischsalz ist ein Doppelsalz von einer Basis und zwei Säuren. Beispiele: Jodsaureschwefelsaure Salze,³ alpetersaureschwefelsaure, chromsaurearsensaure oder chromsaurephosphorsaure Salze⁴ u. a. m.

2. Dissoziation in zwei Kationen $\overset{+}{M}$ und $\overset{+}{S}_1$ und ein Anion \bar{S}_2 . Doppelsalz zweier Basen und einer Säure. Von der Unzahl der hierher gehörigen Doppelsalze seien die Alaune sowie viele Metallalkalidoppelhalogene hervorgehoben.

3. Dissoziation in ein Kation $\overset{+}{M}$ und ein komplexes Anion $\bar{S}_1\bar{S}_2$. Komplexsaures Salz. Innerhalb dieser Klasse muß noch eine Unterteilung stattfinden.

¹ Nach der elektro-chemischen Spannungsreihe.

² Die Dissoziationsvorgänge für komplexe Metallbasen sind bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt.

³ BLUMSTRAND, *Z. anorg. Chem.* 1, 21.

⁴ FRIEDHEIM, *Z. anorg. Chem.* 6, 273.

a) S_1 ist ein an und für sich schon elektronegativer Bestandteil. Beispiele: Kieselwolframsaure Salze,¹ Phosphorwolframate,² Phosphormolybdate.³ Von komplexen Verbindungen mit organischen Säuren gehören hierher u. a. die Salze des Brechweinsteintypus, der Borweinsäure. Von den in vorliegenden Mitteilungen behandelten Körpern sind anzuführen die Molybdän-, Wolfram- und Vanadinoxalate, sowie die Antimon- und Zinnnoxalate.

b) S_1 ist in einfachen Verbindungen ein schwach elektropositiver Bestandteil. Beispiel: Doppelcyanide der Zusammensetzung der Blutlaugensalze. Die metallhalogenwasserstoffsäuren Salze, wie Kaliumplatinchlorid etc. Die Chromsulfate RECOURA's. Folgende hier untersuchten Reihen gehören in diese Klasse: die Doppeloxyde des Aluminium-, Chrom- und Eisenoxyds, sowie des Uranyls.

Berücksichtigt man die hier angeführten Beispiele und die in dieser und den früheren Mitteilungen gemachten Erfahrungen, daß die Bildung und Beständigkeit komplexsaurer Verbindungen von den relativen Affinitätsverhältnissen ihrer Bestandteile abhängt, so wird man zu den folgenden Schlüssen kommen:

Sind in der Verbindung MS_1S_2 die beiden Bestandteile S_1 und S_2 elektronegativer von fast gleich großer Acidität, so daß die Affinitätsdifferenz dieser beiden Bestandteile sich Null nähert, so ist die Verbindung ein Doppelsalz zweier Säuren und einer Basis.

Ist von den beiden Bestandteilen S_1 schwach elektropositiv und S_2 stark elektronegativer, und zwar derart, daß die Affinitätsdifferenz zwischen S_1 und S_2 so groß oder größer ist wie zwischen M und S_1 , so liegt ein Doppelsalz zweier Basen und einer Säure vor.

Ist endlich — immer unter der Voraussetzung, daß M der stärkste elektropositive, S_2 der stärkste elektronegative und S_1 der zwischen beiden stehende Bestandteil ist — die Affinitätsdifferenz zwischen S_1 und S_2 sehr klein im Verhältnis zu der zwischen M und S_2 , so ist die Verbindung als ein komplexsaurer Salz anzusprechen.

Wesentlich präziser lassen sich diese Verhältnisse durch folgenden Quotienten ausdrücken, der keineswegs vorläufig irgend welchen Anspruch auf mathematische Genauigkeit machen will, sondern nur eine einfache Darstellung der Erfahrungsthatfachen

¹ MARIGNAC, *Ann. Chim. Phys.* [4] 3, 5.

² SCHEIBLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1872, 80.

³ DEBRAY, *Ann. Chim. Phys.* 108, und andere.

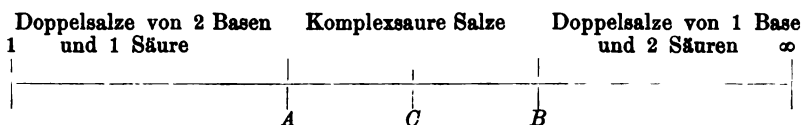
$$\frac{m-s_2}{s_1-s_2}$$

1) für den Fall, daß s_1 fast ebenso groß wird wie s_2 , d. h. nach obiger Ausführung, daß ein Doppelsalz von einer Basis und zwei Säuren vorliegt sich der Unendlichkeit nähern. Für den Grenzfall $s_1=s_2$, der also einem einfachen Salze einer Basis und einer Säure entspräche, wird er gleich unendlich; doch hat er hierfür keine Gültigkeit mehr.

2) Für den Fall, daß s_1 sich m nähert, daß also ein Doppelsalz einer Säure und zweier Basen vorliegt, nähert sich der Quotient der Zahl Eins. Der Grenzfall $s_1=m$, wobei der Quotient gleich Eins wird, entspräche auch hier einem einfachen Salze und kann durch denselben nicht mehr ausgedrückt werden.

3) Für den Fall, daß s_1 viel kleiner als m , dagegen noch wesentlich größer als s_2 , daß also ein komplexsaures Salz vorhanden ist, wird der Quotient Zahlen mittlerer Größe entsprechen.

Stellt man diese Verhältnisse graphisch dar, so werden auf der Geraden¹ 1 bis ∞



die Werte zwischen 1 und A den Doppelsalzen von zwei Basen und einer Säure, zwischen A und B den komplexsauren Salzen,² zwischen

¹ Mit der Affinitätsgröße ist hier der allerdings noch wenig fest umschriebene, aus dem chemischen Verhalten der Verbindungen zu einander abgeleitete „Verwandschaftsbegriff“ gemeint. Er steht zu den in den letzten Jahren teilweise gemessenen Größen, wie Zersetzungsspannung, Ionisationstendenz etc. in naher Beziehung, wird aber durch keine derselben vollständig ausgedrückt.

² In Wirklichkeit wird wohl die graphische Darstellung des Quotienten einer Kurve entsprechen; doch läßt sich deren Verlauf, da für m , s_1 und s_2 bisher noch nicht einmal relative Werte einsetzen lassen, noch nicht bestimmen.

³ Die Unterteilung der Strecke A B durch C entspricht den zwei verschiedenen oben angeführten Klassen komplexsaurer Salze. Die Verbindungen der obigen Klasse 3a liegen auf C B, die der Klasse 3b auf A C.

B und C den Doppelsalzen von einer Base und zwei Säuren entsprechen.

Es sei hier nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Betrachtungen insofern noch in der Luft schweben, als es bisher noch in keinem Falle möglich ist, für m , s_1 oder s_2 absolute oder auch nur relative Zahlenwerte einzusetzen, da die Affinitätskonstanten der in Betracht kommenden Körper auch noch nicht annähernd bestimmt sind. Sollte dies erst gelungen sein, so werden vor allem der Werte die Punkte A und B von Interesse sein. Es soll ferner hier auch nicht behauptet werden, daß die behandelten Erscheinungen ganz allein von den Affinitätsgrößen beeinflusst werden. Unzweifelhaft werden noch andere Eigenschaften der Komponenten wie Flüchtigkeit, Polymerisation etc. für das Entstehen oder Nichtentstehen der Verbindungen von Wichtigkeit sein; aber ebenso wahrscheinlich stehen auch solche Eigenschaften wiederum in Beziehung zur Affinität.

Immerhin lassen sich aus diesen Anschauungen schon jetzt eine Reihe von Folgerungen ableiten, die den beobachteten That-sachen gut entsprechen, wie an einigen Beispielen gezeigt werden möge.

Nicht die absoluten Affinitätsgrößen, sondern die relativen Affinitätsdifferenzen der Bestandteile eines Mischsalzes sind sowohl dafür, daß ein komplexes Salz sich bildet, wie für die Beständigkeit des Komplexes von Bedeutung. Von den Doppelhalogenverbindungen der Metalle z. B. enthalten die Bromide meistens viel beständigere komplexe Anionen, als die Chloride, und die Jodide wiederum viel beständigere, als die Bromide, obgleich Cl, wie die Zersetzungsspannung, Ionisierungstendenz etc. zeigt, wesentlich stärker elektronegativer ist als die anderen Halogene. K_2HgJ_4 ist z. B. als komplexe Verbindung wesentlich beständiger, als K_2HgCl_4 , da offenbar der obige Quotient für erstere Verbindung bei Einsetzung der Affinitätswerte höhere Zahlenwerte, die innerhalb der Strecke AC liegen, geben wird, als für letzteres Salz.

Von besonderem Interesse sind diejenigen Fälle, bei denen bereits Beobachtungen vorliegen, daß qualitativ gleich oder ähnlich zusammengesetzte Mischsalze bald als Doppelsalze, bald als komplexe Salze sich erweisen. In obiger graphischer Darstellung würden derartige Verbindungen in der Nähe der Punkte A oder B liegen. Solche Beobachtungen sind vor allem an den Verbindungen des Chromoxyds gemacht worden. RECOURA hat unter anderem gefunden.

dafs Chromsulfat und Chromalaune durch Erhitzen bald in festen Zustand, bald in Lösung oder bei Behandlung mit konz. Säure in komplexe Verbindungen übergehen. Dieser Übergang ist, wie auch WITNEY¹ bewiesen hat, auf Änderungen der Hydratisation des Chromoxyds zurückzuführen, die man nach älteren Anschauungen als eine Abspaltung von Hydroxylgruppen, nach der WERNER'schen Theorie als Austritt von Wassermolekülen aus der ersten Sphäre bezeichnen mag. Jedenfalls ist damit, wie in vielen anderen Fällen, eine starke Abschwächung der Basizität des Chromoxyds verbunden und dadurch wird der obige Quotient, da im Nenner s_1 kleiner wird, wesentlich gröfser, d. h. er erhält einen Wert, der zwischen die Punkte A und C fällt.

Ganz ebenso liegen die Verhältnisse bei dem umgekehrten Falle, dem Übergang einer komplexen Verbindung in ein Doppelsalz, und hierdurch finden einige merkwürdige Thatsachen erst ihre richtige Erklärung. Früher war allgemein die Ansicht verbreitet, die jetzt noch von einigen Forschern vertreten wird, dafs zu allen komplexsauren Salzreihen die freien, komplexen Säuren darstellbar und beständig sein müssen. Die Erfahrung hat nun aber gelehrt, dafs in vielen Fällen „freie Säuren“ zu komplexsauren Salzen nicht existenzfähig sind. Von den in vorliegenden Mitteilungen behandelten Salzreihen, auf die diese Erfahrung zutrifft, seien die Chrom-, Eisen-, Aluminium-, sowie die Antimonoxalate angeführt. Es sind dies sämtlich Mischsalze, in denen S_1 ein an und für sich meist schwach elektropositiver Ionen bildender Bestandteil ist, die also als komplexe Salze auf der Strecke AC nahe an A liegen werden. Da nun die Affinität von H^+ , wie die Zersetzungsspannung zeigt,² jedenfalls wesentlich niedriger ist, wie die der stark elektropositiven Kationen, z. B. der Alkalien, Erdalkalien, so wird der Wert des Quotienten $\frac{m-s_2}{s_1-s_2}$ bei Ersatz von Alkalien durch Wasserstoff wesentlich niedriger und nähert sich dabei 1, d. h. es wird kein komplexes Anion mehr vorliegen und die komplexe Säure ist nicht existenzfähig. Thatsächlich zeigte sich auch, um nur einige Beispiele anzuführen, dafs bei Versuchen, die den Alkalisalzen $Al \equiv (COO-COOR)_3$ entsprechende „freie Säure“ darzustellen, Oxalsäure sich abspaltete und ein normal dissoziierendes Salz, $Al_2(C_2O_4)_3$, sich bildete. Ganz ebenso entsteht

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 20, 40.

² Vergl. NERNST, *Allgemeine Chemie* (2. Aufl.), S. 671.

aus $\text{Sb} \equiv (\text{COO} - \text{COOR})_3$, der Natur des Antimons entsprechend, ein basisches Salz, $\text{Sb} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{O}_4 \end{smallmatrix}$.

Geht man in dieser Schlussfolgerung weiter, so läßt sich von vornherein sagen, daß in vielen komplexsauren Salzreihen derartiger „schwacher, komplexer Säuren“, ebensowenig wie die freien Säuren, die Salze mit schwach elektropositiven Kationen existenzfähig sein werden und daß bei den Versuchen, diese zu erhalten, eine Dissoziation innerhalb des komplexen Anions und mithin Zersetzung desselben statthaben wird. Wann für ein Mischsalz dies stattfinden wird, das hängt von der Größe der Differenz $s_1 - s_2$ ab. Je größer diese Differenz, um so kleiner ist der Zahlenwert des Quotienten und um so eher wird beim Ersatz vom m durch kleinere Werte der Punkt A der graphischen Darstellung nach 1 zu überschritten werden. Diese Folgerungen sind praktisch durch einige Versuchsreihen geprüft worden, die den Inhalt der nächsten Mitteilung bilden sollen.

Von den vielen Fragen, die aus diesen, allerdings noch sehr hypothetischen Anschauungen erwachsen und deren experimentelle Prüfung erst das Fundament für weitere Schlüsse liefern können, seien nur angeführt: die Bestimmung der Acidität komplexer Säuren und deren Abhängigkeit von der ihrer Komponenten, ferner der Art der Dissoziationsvorgänge komplexsaurer Salze. Auf die Wichtigkeit der ersteren Frage ist schon im Anfang dieser Mitteilung hingewiesen; für letztere scheinen ähnliche Gesetzmäßigkeiten zu bestehen, natürlich mutatis mutandis, wie sie von OSTWALD, TREVOR, NOYES, SMITH und CALAME¹ für die Dissoziationsvorgänge mehrbasischer, organischer Säuren gefunden werden. Auch dieser Punkt wird später zu behandeln sein.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 3, 380; 9, 553; 10, 342; 11, 495; 25, 241; 27, 401.

Wissenschaftl.-chem. Laboratorium Berlin N., 2. März 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1899.

Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink.

Von

HERMANN S. SCHULTZE.

Mit 1 Figur im Text.

Da eine glatte Elektrolyse von Zinksalzlösungen zur Gewinnung des ganz reinen Zinks in kompakter Form vielfach Schwierigkeiten bereitet, schlug RICH. LORENZ¹ vor einigen Jahren vor, das geschmolzene Chlorzink zur Elektrolyse und zur Abscheidung des reinen Zinks zu verwenden und arbeitete daraufhin ein Verfahren aus, Zink und Blei gemeinsam aus ihren Erzen zu gewinnen. Da dies Verfahren ein erhebliches Interesse beansprucht und auch eine gewisse technische Wichtigkeit besitzt, so seien im folgenden einige Beobachtungen mitgeteilt, welche geeignet sind, die höchst eigentümlichen Erscheinungen bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks aufzuklären. Diese Erscheinungen bestehen wesentlich in folgendem: Das geschmolzene Chlorzink verhält sich bei der Elektrolyse nicht wie der Körper ZnCl_2 . An den beiden Kohleelektroden, die am besten in die beiden Schenkel eines \vee -Rohres eintauchen, tritt vielmehr bei Stromschluß eine lebhafte Gasentwicklung auf. Das Gas an der Anode besteht ausschließlich aus Chlor, während an der Kathode Wasserstoff entweicht. Allmählich tritt dann an die Stelle des Wasserstoffes das Zink, welches in kleinen geschmolzenen Tröpfchen sich abscheidet, die an den Wandungen des Rohres hinunterrollen und an dessen tiefster Stelle einen Regulus bilden. Während die Wasserstoffentwicklung nur eine wenig bedeutende Verringerung der Stromausbeute im Gefolge hat, geht eine andere Erscheinung damit Hand in Hand, die weit unangenehmer ist. Der vorher wasserklare Elektrolyt wird nämlich nach wenigen Minuten ganz dunkel und schließlich völlig undurchsichtig; er zeigt dann eine blaugraue Farbe. Dieses Stadium dauert Stunden lang

¹ Z. anorg. Chem. 10, 78.

und der Elektrolyt wieder klar wird. Die Kohlenkathode zeigt meist einen verästelten, dicken Auswuchs von grauem Ansehen, der Zinkregulus ist nicht zu sehen, da er ganz mit der ausgeschiedenen Substanz bedeckt ist. Gießt man jetzt vorsichtig den Elektrolyten um, so daß die Verunreinigung zurückbleibt, so kann nun erst die glatte Elektrolyse beginnen, welche so verläuft, wie man es von dem reinen Körper ZnCl_2 sofort erwarten sollte. Im Anfang dagegen beobachtet man also zwei auffallende Erscheinungen; die Wasserstoffentwicklung und die Abscheidung einer blaugrauen Substanz.

LORENZ erklärte das erstere durch einen Wassergehalt des geschmolzenen Chlorzinks; nach ihm läßt sich Chlorzink durch Einsmelzen und Erhitzen, selbst auf 500° , nicht vollständig entwässern, sondern hält hartnäckig noch Wasseranteile zurück, die erst mit Hilfe der Elektrolyse entfernt werden können. Die zweite Erscheinung erwähnt er in seiner Abhandlung nicht; sie hatte für ihn jedenfalls deswegen nichts Auffallendes, weil er es immer mit unreinem Chlorzink, wie es durch Auslaugen der gerösteten Erze erhalten wird, bei seinen Untersuchungen zu thun hatte und es dann nur natürlich war, daß der elektrische Strom zunächst diese Verunreinigungen abschied, die etwa aus Eisen oder Mangan bestehen konnten. Auffallend wird diese Erscheinung erst für CZEPINSKI,¹ der die Polarisation des geschmolzenen Chlorzinks im hiesigen Laboratorium untersuchte. Er elektrolysierte das reinste Chlorzink des Handels, um es zu entwässern und beobachtete dabei die oben beschriebenen Vorgänge, die er sich dadurch erklärt, daß die Kohlenelektroden zerstäuben und den Elektrolyt mit „Kohlenschmutz“ erfüllen. Nach zweistündiger Elektrolyse hört die Wasserstoffentwicklung auf und gleichzeitig wird der Elektrolyt wieder klar, indem sich der „Kohlenschmutz“ zu Boden setzt. „Bemerkenswert ist es, daß, solange der Wasserstoff entweicht, der Elektrolyt getrübt bleibt.“ CZEPINSKI hat also bereits den zeitlichen Zusammenhang beider Erscheinungen erkannt, ohne indes ihre Abhängigkeit von einander erklären zu können. Im Gegenteil, die Erscheinung war rätselhafter wie vorher.

Bei meinen Versuchen über das Leitvermögen des entwässerten und gereinigten Chlorzinks (siehe die folgende Abhandlung)

¹ *Z. anorg. Chem.* 19, 208.

konnte ich diese Beobachtungen bestätigen. Auch bei der Elektrolyse des reinsten Chlorzinks des Handels, wie es M^{ERCK} in Darmstadt unter seinen garantiert reinen Reagentien liefert, treten dieselben Schwierigkeiten auf. Nach vierstündiger Elektrolyse hatte sich der vermeintliche Kohlenschmutz noch nicht abgesetzt; der Elektrolyt schien im Gegenteil noch immer dunkler zu werden. Da die positive Elektrode, an der sich das Chlor abschied, durch die Elektrolyse stark angegriffen und zugespitzt wurde, so konnte man annehmen, daß sie an der Verunreinigung die Hauptschuld trage. Um dies zu vermeiden, sollte die folgende Anordnung getroffen werden, wie sie in ähnlicher Weise L^{YTTÉ} in einem englischen Patent¹ beschreibt. Der Entwässerungsprozeß sollte mit einer Zinkanode ausgeführt werden, d. h. die Kohleanode, die den Strom zuführte, sollte in einen Zinkregulus tauchen, der sich an der tiefsten Stelle des V-Rohres befand. Solange sich an der Kathode Wasserstoff entwickelt, geht durch „umgekehrte Elektrolyse“ Zink in Lösung, wodurch das Chlor unschädlich gemacht und dadurch die starke Zerstäubung der Kohleanode verhindert wird.

Als ich nun in den geschmolzenen, ganz klaren Elektrolyt, in den noch keine Elektroden eintauchten, ein Stückchen reinstes Zink einführte, beobachtete ich zu meiner größten Überraschung folgende Erscheinung. Das Zink überzog sich mit einer weißen Kruste, die sich beim Zusammenschmelzen und leichter Bewegung vom Regulus ablöste, der sich sogleich mit einer neuen, haubenähnlichen Kruste bedeckte. Gleichzeitig trat lebhafte Gasentwicklung ein. Die aufsteigenden Gasblasen, die sich als Wasserstoff erwiesen, lösten die den Regulus bedeckenden Krusten ab, die bald eine braune und schließlich eine graublaue Farbe annahmen. Allmählich trübte sich der ganze Elektrolyt und nach einer halben Stunde hatte er genau das Aussehen erhalten, wie wenn er zum Zwecke des Entwässerns elektrolysiert worden wäre. Nach einigen Stunden lebhaften Erhitzens hörte die Wasserstoffentwicklung auf, der Niederschlag setzte sich ab und der klare Elektrolyt zeigte genau dieselben Eigenschaften, wie der durch Elektrolyse gereinigte.

Hieraus konnte man zunächst den wichtigen Schluß ziehen, daß die Kohlen an der Verunreinigung des Elektrolyten nicht die Schuld tragen. Andererseits war aber der große Vorteil gewonnen, daß eine Erscheinung, die äußerst kompliziert verlaufen konnte, und da-

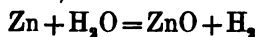
¹ *Zeitschr. Elektrochem.* (1898) 4, 148.

auf so einfache Bedingungen zurückgeführt war, daß eine Aufklärung sehr gut möglich schien.

Der Niederschlag von blaugrauer Farbe wurde dadurch isoliert, daß das Chlorzink mit dem Zink solange erhitzt wurde, bis er sich abgesetzt hatte. Die Temperatur betrug bei dieser Operation etwa 600°, die Zeitdauer 4—6 Stunden. Nachdem das Rohr abgekühlt war, wurde es zerschlagen und der Niederschlag mechanisch so gut wie möglich von dem festen Chlorzink getrennt. Dann wurde das noch anhaftende Chlorzink mit H_2O und ganz verdünnter HCl gewaschen und der Niederschlag auf einem Thonteller getrocknet. Er bestand aus kompakteren Stückchen und feinem Staub. Letzterer sieht dem Zinkstaub zum Verwechseln ähnlich, nur ist seine Farbe blauer. Die Substanz löst sich in NO_3H leicht, in HCl schwerer und erst beim Erwärmen, wobei eine geringe, aber deutliche Wasserstoffentwicklung beobachtet wird. Die qualitative Analyse dieser Lösung ergab nur Zink. Der Niederschlag selbst enthält aber noch geringe Mengen Kieselsäure aus dem Glase.

Man konnte über den Verlauf der Reaktion verschiedene Ansichten haben. Zunächst wäre es möglich, daß Zink und Wasserstoff sich bei der hohen Temperatur zu einem Zinkwasserstoff verbanden, dessen Existenz vielfach in dem Zinkschwamm bei der wässerigen Elektrolyse angenommen wird. Hiergegen sprach aber eine andere wichtige Beobachtung. Die Erscheinung der Trübung, sei sie hervorgerufen durch Elektrolyse oder durch Behandeln mit Zink, tritt nicht immer ein. Es verhalten sich z. B. Chlorzinksorten verschiedener Herkunft in dieser Beziehung verschieden. Das reine Chlorzink von MERCK zeigte sie immer; ein Chlorzink von GOLDSCHMIDT in Essen, ebenfalls als garantiert rein bezogen, zeigte sie jedoch nicht. Da jedoch die Wasserstoffentwicklung bei der Elektrolyse und beim Behandeln mit Zink bei beiden Chlorzinkproben in gleicher Weise auftrat, so konnte die Trübung nicht aus Zinkwasserstoff bestehen.

Da die qualitative Untersuchung der Substanz ergeben hatte, daß kein anderes Metall wie Zink vorhanden war, so war die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß die Substanz im wesentlichen Zinkoxyd, ZnO , ist, entstanden durch die Einwirkung des Wassers im geschmolzenen Chlorzink,

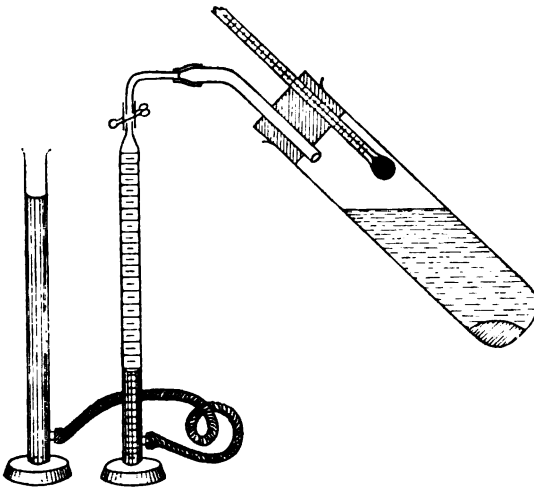


der vielleicht eine niedrige Oxydationsstufe des Zinks oder feinver-

teilter Zinkstaub beigemischt sein könnte. BERZELIUS¹ sah die, das Zink bei gewöhnlicher Temperatur überziehende graue Haut bereits als ein Suboxyd des Zinks an. Eventuell konnte natürlich auch ein Hydroxyd entstehen.

Der Niederschlag wurde nun im lufttrockenen Zustande quantitativ analysiert.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß man die Lösung der abgewogenen Substanz in verdünnter Salzsäure durch ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter filtrierte, um das unlösliche von der angewandten Menge in Abzug bringen zu können. Das Zink wurde als Karbonat ausgefällt und als Oxyd gewogen. Die Substanz enthielt 75.3% Zink, was einem Gemenge aus Zinkoxyd und Zinkhydroxyd entsprechen würde; denn Zinkoxyd enthält 80.25% Zinkhydroxyd, 65.7% Zink. Die Annahme von reinem Zinkoxydul scheint ausgeschlossen, da dies 89.0% Zink hätte ergeben müssen. Da die Substanz von dem anhaftenden Chlorzink aber in der Weise getrennt war und nicht anders getrennt werden konnte, als durch Waschen mit Wasser, wodurch sich leicht sekundär Hydroxyd bilden konnte, so war es nicht möglich, über die Zusammensetzung der im geschmolzenen Elektrolyten enthaltenen Substanz



auf diese Weise Sichereres zu erfahren und es wurde daher eine indirekte Methode angewandt, welche eine Isolierung der Substanz unnötig machte (siehe die Figur).

¹ DAMMER, *Anorg. Chem.* 2, [2] 459.

2 cm innerem Durchmesser, wurde soviel Chlorzink von MERCK eingeschmolzen, daß es bis zu $\frac{2}{3}$ gefüllt war. Nachdem dieses wieder erstarrt war, wurde eine abgewogene Menge reinstes Zink darauf gegeben und das Reagenzrohr mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung war ein Thermometer gesteckt, welches die Temperatur des freigebliebenen Luftraumes anzeigte, durch die andere Bohrung führte ein gebogenes Glasröhrchen, das mit einer Gasbürette in Verbindung stand. Das Reagenzrohr war in einem Winkel von 45° zur Tischebene geneigt und konnte von unten mit einem kräftigen Teclu-Brenner erhitzt werden. Vor dem Versuch wurde das Thermometer abgelesen und die Bürette auf die Nullmarke eingestellt. Dann wurde das Chlorzink geschmolzen, und zwar von oben nach unten, da sonst die starke Ausdehnung beim Erhitzen das Rohr sprengt. Bei gesteigerter Temperatur schmilzt dann auch das Zink unter lebhafter Wasserstoffentwicklung zu einem Regulus zusammen, der in dem geschmolzenen Chlorzink untersinkt. Nach 10 Minuten war die Bürette schon fast mit Wasserstoff gefüllt. Die Flamme wurde nun entfernt, und das Chlorzink erstarrte wieder. In dem Moment, wo das Thermometer im oberen Luftraum wieder die Anfangstemperatur zeigte, wurde das Gasvolumen in der Bürette abgelesen. Das Rohr wurde zertrümmert, der Zinkregulus herausgenommen und gewogen. Es wurde z. B. beobachtet:

65.9 ccm Wasserstoff bei 0° und 760 mm = 0.0059 g,

eine gleichzeitige Zinkabnahme von 0.1906 g. Auf $\frac{1906}{65} = 29.3$ Atome Zink kommen also 59 Atome Wasserstoff oder auf 1 Atom Zink 2 Atome Wasserstoff. Hieraus geht hervor, daß im Anfang der Einwirkung sich jedenfalls Zinkoxyd gebildet hat und kein Zinkoxydul. Ich erwähnte aber vorhin schon, daß die Erscheinung bei längerer Einwirkung sich äußerlich wesentlich ändert, daß die anfangs weiße Kruste braun und schließlich graublau wird und dann der ganze Elektrolyt sich trübt.

Um eine längere Einwirkung von Zink auf geschmolzenes Chlorzink in ähnlicher Weise quantitativ zu verfolgen, mußten daher größere Mengen Wasserstoff gemessen werden. Dies geschah durch Überleiten des Wasserstoffes über glühendes Kupferoxyd und Aufsammlen des gebildeten Wassers in einem Chlorcalciumrohr. Die Anordnung war dabei folgende: Ein ebensolches, schwer schmelz-

ebene belagert wurde, war mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Öffnung konnte ein trockener Kohlensäurestrom eingeleitet werden, um den Wasserstoff zu verdrängen, der aus der anderen Öffnung zunächst durch ein Chlorcalciumrohr geleitet wurde, um das aus dem geschmolzenen Chlorzink entweichende Wasser zurückzuhalten. Von dem Chlorcalciumrohr wurde der Wasserstoff in ein Rohr mit CuO geleitet, das in einem kurzen Verbrennungsrohr erhitzt wurde; das gebildete Wasser wurde in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen. In das Reagenzrohr wurde wieder eine gewogene Menge Zink eingeführt, deren Verlust nach Beendigung des Versuches bestimmt wurde. Die Versuche dauerten 2—3 Stunden; mit der Dauer und dem Grade des Erhitzens variieren die Resultate. Wenn man die Menge Zink, die für 2 Atome Wasserstoff in Lösung gehen sollte, mit 100 bezeichnet, so wurde gefunden:

I.	II.	III.
113.2 %	106.7 %	103.9 %.

Wir ersehen daraus die wichtige Thatsache, daß, während im Anfang der Reaktion wirklich 100% Zink in Lösung gehen, sich also reines Zinkoxyd bildet, die Menge des in Lösung gegangenen Zinks allmählich immer größer wird; gleichzeitig geht die Farbe des Niederschlages von weiß durch braun in graublau über, und wir dürfen daher behaupten, daß diese Färbung des Zinkoxyds durch Aufnahme von Zink bedingt wird, ohne natürlich darüber Rechenschaft ablegen zu können, worin dieser Vorgang besteht. In Übereinstimmung hiermit steht aber die vorhin schon erwähnte Beobachtung, daß sich das so gefärbte Zinkoxyd unter schwacher Wasserstoffentwicklung in Säuren löst.

Bei der Elektrolyse des wasserhaltigen Chlorzinks wird somit alles im Anfang abgeschiedene Zink dazu benutzt, das vorhandene Wasser zu zersetzen, unter Bildung von Zinkoxyd, dem Zink beigemischt ist. Die Ansätze an der Kohle und die ganze Erscheinung ist damit erklärt und es ist selbstverständlich, daß, wenn die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat und der Elektrolyt entwässert ist, keine Veranlassung mehr zur Bildung weiteren „Schmutzes“ besteht.

Da nach der Ansicht von R. LORENZ die Entwässerung von Chlorzink nur durch Elektrolyse — oder, was, wie wir jetzt wissen, dasselbe bedeutet, durch Zink — erfolgen kann, so scheint es also ausgeschlossen,

wunderbarer muß uns also jetzt die oben erwähnte Thatsache erscheinen, daß es Chlorzink giebt, welches sich trotz lebhafter Wasserstoffentwicklung an der Kathode glatt, d. h. ohne Zinkoxydbildung elektrolysieren läßt.

Auch dieser Punkt hat sich in überraschender einfacher Weise aufgeklärt. Auf Grund der Bereitungsweise von Chlorzink konnte eine Wasserstoffentwicklung an der Kathode aufser von einem Wassergehalt nur von einem Salzsäuregehalt bedingt sein. Es lag daher die Vermutung nahe, daß in dem Chlorzink, das sich glatt elektrolysieren liefs (GOLDSCHMIDT), ein Chlorzink vorlag, welches an Stelle des Wassers Salzsäure enthielt. Durch einen Versuch konnte diese Ansicht sofort bestätigt werden. Chlorzink, welches sich ursprünglich schlecht elektrolysiert (z. B. das von MERCK), wurde nicht sofort eingeschmolzen, sondern zunächst in möglichst wenig Wasser gelöst und dann mit reiner, konzentrierter Salzsäure versetzt. Die so bereitete Lösung wurde nun über freier Flamme in einem großen Porzellantiegel eingekocht, unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe. Schließlich wird dann die Masse so trocken, daß sie sich nicht mehr rühren läßt und schmilzt bei weiterem Erhitzen unter fortwährender, lebhafter Entweichung von HCl-Dämpfen. Gießt man das so geschmolzene Chlorzink in ein Glasrohr und elektrolysiert es in der oben angegebenen Weise, wobei man dafür sorgt, daß die Kohlen vorher gut ausgeglüht und noch heiß in den Elektrolyten eingetaucht werden, so zeigt sich sofort das erwartete Resultat. Die Elektrolyse beginnt mit lebhafter Wasserstoff- und Chlorentwicklung genau wie vorher, aber es findet keine Spur einer Trübung statt; sofort mit der Wasserstoffentwicklung beginnt auch schon die Zinkabscheidung, die glänzenden, geschmolzenen Zinkkugeln rollen an die tiefste Stelle des Glases und vereinigen sich hier zu einem prachtvollen, quecksilberähnlichen Regulus. Kurzum die Elektrolyse erfolgt genau so, wie bei dem elektrolytisch entwässerten Chlorzink, nur daß anfänglich neben der Zinkabscheidung eine, allmählich völlig verschwindende, Wasserstoffentwicklung stattfindet.

Wenn man umgekehrt Chlorzink, das sich ursprünglich glatt elektrolysieren liefs (z. B. das GOLDSCHMIDT'sche), mit wenig Wasser löst, ohne Zusatz von Salzsäure und diese Lösung im Porzellantiegel einkocht, so macht sich schon gleich ein bemerkenswerter

dem wässrig-flüssigen, in den geschmolzenen Zustand über, ohne ein festes Stadium durchzumachen. Dieses Chlorzink verhält sich nun genau wie „schlecht elektrolysierbares“, trübt sich und scheidet gewaltige Mengen von Zinkoxyd ab.

Die Erklärung dieser Erscheinungen liegt darin, daß das geschmolzene Chlorzink je nach der Darstellung erhebliche Mengen Wasser oder Salzsäure oder auch beide zugleich in wechselnden Mengen zurückhält. Für die Elektrolyse schädlich wirkt aber nur das Wasser. Wird daher dafür gesorgt, daß beim Einkochen der Chlorzinklösung zur Trockne, kurz ehe dieser Punkt erreicht wird, Salzsäure im großen Überschuß zugegen ist, so wird alles hydratisch gebundene Wasser durch Salzsäure ersetzt und ersteres vollständig ausgetrieben werden. Ein solches Chlorzink wird pulvertrocken, ehe es anfängt zu schmelzen und läßt sich gut elektrolysieren. Ist dagegen nicht hinreichend Salzsäure zugegen, um alles Wasser zu ersetzen, so wird von diesem mehr oder minder zurückgehalten werden. Ein solches Chlorzink wird nicht ganz trocken, ehe es schmilzt und läßt sich schlecht elektrolysieren. An dieser Stelle, seien auch die Beobachtungen von TH. W. RICHARDS¹ erwähnt, der für die Bestimmung des Atomgewichtes von Zink aus Zinkbromid dieses Salz zur Entwässerung in einem Strome von trockenem Bromwasserstoff schmolz, sowie die Darstellung von krystallisiertem reinen ZnCl_2 durch R. DIETZ.²

Wie schon hervorgehoben, läßt sich nach den obigen Vorschriften wohl vorbereitetes Chlorzink vollkommen glatt und ohne jede Störung elektrolysieren. Das abgeschiedene Zink besitzt in demselben eine überaus blanke und spiegelnde Oberfläche, jedoch zeigte sich bei so bereitetem und durch Elektrolyse völlig gereinigtem Chlorzink vielfach die Erscheinung, daß die bei höherer Temperatur vollkommen klare und durchsichtige Schmelze sich beim Abkühlen trübt und sich mit einem opalisierenden, bläulichgrauen Nebel erfüllt, der beim Erhitzen wieder verschwindet. Derselbe besteht möglicherweise aus Zinkdämpfen, die in der Schmelze sich lösen.

Das durch die Elektrolyse gewonnene Zink erstarrt in prachtvoll glänzenden, sechsseitigen Krystallflächen, dem Kriterium der

¹ Z. anorg. Chem. 10, 1.

² Z. anorg. Chem. 20, 240.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. R. LORENZ, meinen innigsten Dank zu sagen für die erfolgreiche Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit hat zu teil werden lassen.

¹ l. c.

² *Z. anorg. Chem.* 9, 144.

Zürich, Elektrochemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1899.

Über das Leitvermögen von geschmolzenem Chlorzink.

Von

HERMANN S. SCHULTZE.

Mit 1 Figur im Text.

Über das Leitvermögen geschmolzener Salze sind wir durch die Untersuchungen von BRAUN, FOUSSEREAU, GRAETZ, POINCARÉ u. a. sehr vollkommen unterrichtet. Während nun die nach sehr verschiedenen Methoden ausgeführten Messungen der verschiedenen Forscher eine gute Übereinstimmung bei den verschiedenen Salzen erkennen lassen, weichen die Resultate bei geschmolzenem Zinkchlorid sehr erheblich von einander ab, was auch OSTWALD besonders hervorhebt.¹ Es liegt nahe, anzunehmen, daß diese Abweichungen mit den Schwierigkeiten der Entwässerung und der Herstellung eines wirklich gleichmäßigen und reinen Präparates dieser Substanz zusammenhängen. Prof. R. LORENZ veranlaßte mich, diese Frage zu prüfen und das Leitvermögen von ganz reinem und trockenem Zinkchlorid zu bestimmen, wie es nach seinen Untersuchungen² und denjenigen vorstehender Abhandlung³ nunmehr leicht und sicher zu erhalten ist.

BRAUN⁴ führte die Bestimmung in einem Kapillarrohr aus, an dessen beiden Enden sich die Elektroden befanden. Das Rohr wurde auf einer Blechrinne erhitzt und der Widerstand durch einen kurzen Stromschluß im Moment des Schmelzens und des eben beginnenden Erstarrens gemessen. Die Werte, ausgedrückt in reziproken Ohm und umgerechnet auf den Würfel von 1 cm Seitenlänge, sind:

Eben Geschmolzen:

0.00913.

Gerade anfangend zu erstarren:

0.000923.

¹ *Lehrbuch* 2, (1) 717 Anm.

² *Z. anorg. Chem.* 10, 78.

³ *Z. anorg. Chem.* 20, 323.

⁴ *Ann. Phys. Chem.* (1875) 154, 186.

Also findet er beim Schmelzpunkt des Chlorzinks, den er zu 202 annimmt, Werte, von denen der eine zehnmal so groß ist, wie der andere.

M. S. FOUSSEREAU¹ hat dann die Leitfähigkeit des geschmolzenen Chlorzinks dadurch bestimmt, daß er durch eine Röhre, die mit der Substanz gefüllt war, einen Strom von bekannter Stärke hindurch sendet und dessen Spannungsabfall für ein bestimmtes Stück misst. Auf diese Weise findet er den Widerstand des Stückes, dessen Dimensionen er genau ausmisst, und gelangt so zum spezifischen Leitvermögen. Dieses ist in derselben Einheit wie oben angegeben:

$$258^{\circ} \quad 0.22376.$$

GRAETZ² bestimmte zuerst das Leitvermögen unter Anwendung von Wechselströmen. Seine Anordnung war so getroffen, daß das Salz in einem kleinen Porzellantiegel geschmolzen wurde, in den die Platinelektroden eintauchten. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen; um sie möglichst konstant zu halten und die Abkühlung möglichst langsam eintreten zu lassen, wurde der Apparat samt den Zuleitungsdrähten in ein Sandbad gestellt. Seine auf die obige Einheit umgerechneten Zahlen sind folgende:

<i>t</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>K</i>
300°	0.1541	270°	0.0452	250°	0.0010
290°	0.0957	262°*	0.01068	240°	0.0005
280°	0.0585	260°	0.0017	230°	0.0002

Es findet also beim Schmelzpunkt 262° eine rasche, sehr beträchtliche Änderung des Leitvermögens statt. Bei 300° ist sie schon 150 mal so groß, wie bei 250°.

Es ist dann endlich V. CZEPIŃSKI³ der vorliegenden Frage insofern nahe getreten, als er wasserhaltiges Chlorzink dem elektrolytischen Entwässerungsprozesse nach R. LORENZ unterwarf und während desselben Stromstärke, Klemmenspannung und Polarisation maß, woraus sich nach der bekannten Formel $W = \frac{E - e}{J}$ der Widerstand des elektro-

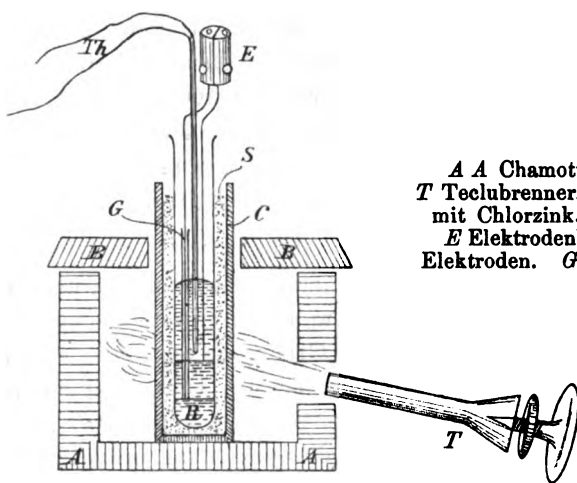
¹ *Ann. Chim. Phys.* [6] 5, 354.

² *Ann. Phys.* (N. F.) 40, 18.

³ *Z. anorg. Chem.* 19, 208.

Sinken des Widerstandes um ca. 40 % des ursprünglichen Wertes, Hand in Hand mit der gleichzeitig vor sich gegangenen elektrolytischen Entwässerung. Er schließt hieraus, daß wasserhaltiges Chlorzink ein weniger guter Leiter zu sein scheine, als entwässertes Chlorzink. Selbstverständlich stellen diese Untersuchungen nur Schätzungen nach dieser Richtung hin dar.

Meine Versuchsanordnung war die folgende: Als Gefäß zur Aufnahme des Chlorzinks diente ein schwer schmelzbares Reagenzrohr von 2 cm Durchmesser, welches 7 cm hoch mit Chlorzink gefüllt war. Das Rohr war im ganzen 20 cm lang und tauchte bis auf 15 cm in ein Sandbad ein, das durch einen kräftigen Eisencylinder von 4 cm innerem Durchmesser gebildet wurde. Die Erhitzung dieses Eisencylinders geschah in einem Chamotteofen mittels eines kräftigen Teclubrenners. Nachdem das Chlorzink durch Elektrolyse von seinem Wasser- und Salzsäuregehalt in demselben Rohr,



*A A Chamotteofen. BB Deckel.
T Teclubrenner. S Sand. R Glasröhre
mit Chlorzink. Th Thermoelement.
E Elektrodenhalter mit den beiden
Elektroden. G Isolierendes Glasrohr.*

in dem die Messung erfolgen sollte, befreit worden war, wurden zunächst die Elektroden eingeführt, die bei der ersten Versuchsreihe aus Platin, später aus Silber bestanden, das sich vorzüglich bewährte. Die Anordnung der Elektroden war dieselbe, wie in dem Leitfähigkeitsgefäß von ARRHENIUS. Sie waren kreisrund und paßten genau in das Rohr hinein, die obere Elektrode hatte ein Loch, durch welches der Zuleitungsdraht der unteren Elektrode hindurchgeführt werden konnte, isoliert durch ein Glasrohr. Die Elektroden besaßen eine Dicke von $\frac{1}{2}$ cm, während die Zuleitungsdrähte

sie aus dem Rohr herausragten, zweimal rechtwinklig umgebogen, damit der Elektrodenhalter nach R. LORENZ,¹ in dem sie befestigt waren, sich nicht senkrecht über der Öffnung des Rohres befand, sondern neben ihr. Man konnte so das Thermoelement bequemer einführen.

Nachdem die Elektroden bis in die Mitte des geschmolzenen Chlorzinks eingetaucht und so befestigt waren, wurden zunächst durch vorsichtiges Bewegen des Rohres alle Luftblasen entfernt und dann Rohr und Elektroden zusammen in den vorgewärmten, eisernen Cylinder gebracht. Der Zwischenraum wurde dann mit Sand ausgefüllt und mit der Heizung des Ofens begonnen. Sand bewährte sich hierbei besser wie ein Metallbad.

Das Thermoelement tauchte bis zur oberen Elektrode in das geschmolzene Chlorzink ein und war vor dem Angriff der Zinkdämpfe² durch ein Glasrohr geschützt, wie es V. CZEPINSKI³ beschreibt. Die andere Lötstelle war durch Eis auf 0° gehalten. Die Messung der Temperatur geschah mit einem empfindlichen D'ARSONVAL-Galvanometer. Die Genauigkeit der Messung betrug bis 500° etwa 1°, von da an aufwärts 10° für ein Millimeter Ausschlag der Skala. Das Thermoelement von W. C. HERÄUS-Hanau und KEISER & SCHMIDT-Berlin war von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt mit Prüfungsschein in Millivolt versehen.

Wenn das Thermoelement das Maximum der Temperatur anzeigte, das man zu erreichen wünschte, wobei durch den Siedepunkt des Chlorzinks bei 720° eine natürliche Grenze gesetzt war, wurde der Brenner weggenommen und die Öffnung des Ofens mit einem Stückchen Chamotte verschlossen. Der hervorragende Teil des Eisencylinders war mit Asbestpappe bedeckt; die Abkühlung erfolgte hinreichend langsam, um alle 10° etwa den Widerstand messen zu können. Die Messung wurde mittels Wechselstromes in der WHEATSTONE'schen Brücke ausgeführt und das Minimum durch das Telephon bestimmt. Die Widerstandskapazität des Gefäßes wurde vorher und nachher mittels $\frac{1}{50}$ -norm. KCl-Lösung bestimmt und aus beiden jedesmal hinreichend gut übereinstimmenden Werten das Mittel ge-

¹ Zeitschr. Elektrochem. 4, 359.

² Vergl. die vorstehende Abhandlung (Z. anorg. Chem. 20, 323).

³ l. c. S. 219.

nommen. Die Ausdehnung der Elektroden durch die Temperatur brauchte nicht in Rücksicht gezogen zu werden, da bezügliche Berechnung eine Gröfse ergab, die vollkommene der Versuchsfehler fiel. Während die Widerstandsmessung genau ausgeführt werden konnte, liefs die Genauigkeit der Messung zu wünschen übrig. Die Änderung der Temperatur zwar in den oben angegebenen Grenzen genau beobachtet, diese Änderung wird aber wahrscheinlich stets etwas stärker sein, als in dem Teil des Chlorzinks zwischen Elektroden, da die Lötstelle sich oberhalb der Elektrode und durch ein Glasrohr geschützt war. Die Ungenauigkeit 5—10° betragen, wie aus der Differenz der drei Einzelmessungsreihen geschlossen werden kann, die gemacht wurde.

Die Beobachtungsreihe I wurde mit Platinelektroden durchgeführt. Das Maximum der Temperatur betrug 708°, das Minimum der Elektroden waren nicht platinisiert, zeigten aber im Chlorzink ein gutes Minimum. Das Minimum in der $\frac{1}{60}$ -norm war sehr flach, wurde aber bedeutend besser durch Parallelschaltung einer passenden Kapazität zum Vergleichswiderstand.

Die Beobachtungsreihen II und III wurden mit Silber durchgeführt, die ein vorzügliches Minimum sowohl im geschmolzenen Chlorzink, als auch in der Chlorkaliumlösung zeigten und im Zinkdämpfen weit weniger angegriffen wurden. Nr. II erstreckte sich auf den Temperaturbereich 531—261°, Nr. III von 531—261°.

Um zu zeigen, wie weit die drei Beobachtungsreihen stimmen, führe ich einige beliebig herausgegriffene Zahlen an. Die erste Kolonne enthält das Leitvermögen, die drei anderen die Temperatur, bei der es beobachtet wurde.

κ	t		
	I.	II.	III.
0.1500	533°	528°	534.5°
0.0280	406°	401°	407.5°
0.0080	351°	349°	356°
0.0023	306°	300.5°	308°

Bei den Beobachtungsreihen II und III konnte auch der Punkt des angewandten Chlorzinks beobachtet werden, da der Ausschlag des Thermoelementes sich längere Zeit

trächtlich höher, wie er früher angegeben worden ist. Da die Versuche abgebrochen werden mußten, war es leider nicht möglich, hierüber weitere genauere Beobachtungen zu machen.

Die Werte aus den drei Beobachtungsreihen wurden graphisch aufgetragen. Aus den Kurven wurde dann für je 10^0 das Leitvermögen entnommen und aus den drei Werten das Mittel gebildet. Die so erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Das Leitvermögen des geschmolzenen Chlorzinks.

* ausgedrückt in Ohm und Centimeter.

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>x</i>
700	0.460	530	0.147	360	0.0109
690	0.489	520	0.131	350	0.0083
680	0.4185	510	0.118	340	0.0070
670	0.399	500	0.104	330	0.0050
660	0.375	490	0.093	320	0.0038
650	0.354	480	0.0835	310	0.0029
640	0.338	470	0.0750	300	0.00186
630	0.323	460	0.0655	290	0.00087
620	0.309	450	0.0570	280	0.00043
610	0.295	440	0.0520	270	0.00022
600	0.279	430	0.0445	260	0.00011
590	0.261	420	0.0365	250	0.000026*
580	0.238	410	0.0306	240	0.000015*
570	0.214	400	0.0260	230	0.000008*
560	0.1925	390	0.0221	225	0.000006*
550	0.180	380	0.0144		
540	0.161	370	0.0138		

Die mit * bezeichneten Werte sind sehr ungenau, da der zu messende Widerstand bereits über 10000 Ω betrug.

Wir sehen daraus, daß die Leitfähigkeit des Chlorzinks sich mit der Temperatur außerordentlich stark ändert, und zwar um so stärker, je tiefer die Temperatur sinkt. Die älteren Beobachtungen zeigen gegen die meinigen erhebliche Abweichungen, wenn man dieselbe Temperatur in Rücksicht zieht. Bedenkt man aber, daß ich den Schmelzpunkt gegen 30^0 höher fand, so lassen sich die eine Beobachtung von BRAUN und die von GRAETZ bei 260^0 angegebene mit meiner bei 290 — 300^0 gefundenen sehr gut vereinigen; es ist dies um so erklärlicher, da natürlicherweise die Änderung der Leitfähigkeit bei diesen Temperaturen ausschließlich von der inneren

sonders stark ändert.

Der Wert von FOUSSEREAU ist dagegen viel zu hoch angegeben und läßt sich in keiner Weise mit dem von mir gefundenen vereinigen.

- - - - -

Auch bei dieser Arbeit hat mir Herr Prof. R. LORENZ stets seinen Rat und seine Unterstützung zu teil werden lassen, wofür ich ihm zu größtem Dank verpflichtet bin.

Zürich, Elektrochemisches Laborat. d. eidgen. Polytechnikums, März 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1899.

Übernio- und Übertantalsäure und ihre Salze.

Von

P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY.

Bei der Untersuchung der Übersäuren haben wir die Erfahrung gemacht, daß diejenigen Elemente ein und derselben Gruppe des MENDELEJEFF'schen Systemes die beständigeren Übersäuren bilden, welche das größte Atomgewicht besitzen; so z. B. erweist sich in der 6. Gruppe als die beständigste die Überuransäure und am wenigsten ist die Überchromsäure beständig.

Ganz dasselbe beobachtet man auch in der Kohlenstoffgruppe; so bildet die Übertitansäure eine mehr konstante Verbindung, wohingegen die Überkohlenensäure im freien Zustande unbekannt ist. Außerdem ist die Beständigkeit der Übersäuren noch von der Lage der Elemente in den Reihen abhängig; die Elemente der geraden Reihen geben beständigere Übersäuren.

Auf diese Weise konnte man in Bezug auf die Elemente der Stickstoffgruppe, welche zu den geraden Reihen gehören, im voraus sagen, daß die Übersäuren beständigere Verbindungen darstellen müssen, als die Übervanadin- und Überstickstoffsäuren. Die von uns beobachteten Thatsachen haben diese Vermutung vollständig bestätigt.

Die Niobsäure, welche uns zu unseren Versuchen diente, haben wir von E. MERCK erhalten. Die vorläufige Untersuchung zeigte, daß sie eine geringe Menge Tantalsäure und gegen 16—18% Titansäure enthielt (der Gehalt der letzteren wurde nach MARIGNAC's Methode nachgewiesen).¹ Zur Darstellung der Niobsäure in reinem Zustande benutzen wir die klassische Methode von MARIGNAC,² nämlich die Scheidung von der Tantal- und Titansäuren mittels doppelter

¹ *Ann. Chim. Phys.* [4] 13, 11.

² *Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 60, 73.

sation und Zersetzung durch Schwefelsäure erhielten wir reine Niobsäure. Ihre Ausbeute betrug etwa 30% des angewandten Produktes.

Überniobsäure, $\text{HNbO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$.

Indem wir während einiger Minuten in einem Wasserbade Niobsäurehydrat mit Wasserstoffhyperoxydlösung erwärmten, beobachteten wir einen Übergang der weißen Farbe ins Gelbe, was durch die Bildung von Überniobsäure hervorgerufen wurde. Da wir nicht sicher waren, ob unter diesen Bedingungen die ganze Niobsäure sich in Überniobsäure verwandelt, so wählten wir zur Darstellung letzterer einen anderen Weg, wir bereiteten nämlich die Überniobsäure durch Zersetzung ihres Kalisalzes (siehe unten) durch schwache Schwefelsäure. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf dieses Salz erhält man eine gelbgefärbte Lösung und die ganze Überniobsäure bleibt dabei in der Lösung. Diese Lösung wurde dialysiert, um den Überschuss von H_2SO_4 und K_2SO_4 zu entfernen; nach der Entfernung letzterer scheidet sich eine geringe Menge Überniobsäure aus, ihr größter Teil aber bleibt in der Lösung. Die Lösung wurde in einem Wasserbade konzentriert, wobei ein flockiger, gelatinöser Niederschlag von gelber Farbe ausfiel, welcher nach Filtrieren über H_2SO_4 getrocknet wurde und sich dabei in ein gelbes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver verwandelte.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf die Überniobsäure nicht. Im Gegenteil, es vollzieht sich die Zersetzung unter Wasserstoffhyperoxydbildung nur beim Erwärmen. Also unterscheidet sich in dieser Beziehung die Überniobsäure von allen anderen Übersäuren, welche bei gewöhnlicher Temperatur bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 sich unter Ausscheidung von Wasserstoffhyperoxyd vollständig zersetzen; demnach nähert sie sich in dieser Beziehung der Übertitansäure, welche Wasserstoffhyperoxyd nur bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure entwickelt. Konzentrierte H_2SO_4 entwickelt bei der Einwirkung auf die Überniobsäure ozonisierten Sauerstoff. Beim Erwärmen der lufttrockenen Überniobsäure gegen 100° zersetzt sie sich langsam unter Sauerstoffentwicklung, was mit einer Farbänderung begleitet wird.

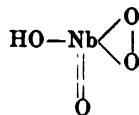
Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2088 g, verbraucht 22.6 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), entspricht 8.2% Sauerstoff.

Gefunden:

O (aktiver) . . .	8.2 %
Nb_2O_5	71.5 „
H_2O	20.3 „

Aus dem Verhältnisse des aktiven Sauerstoffes zur Niobsäure (1:1) sieht man, daß die Überniobsäure die Zusammensetzung



hat. Die Bildung der Überniobsäure bei der unmittelbaren Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd entspricht vollständig den Beobachtungen¹ PICCOLI, welcher bei der Einwirkung von H_2O_2 auf die Salze der Fluorniobsäure Fluorperniobate erhalten hat.

Das Kaliumsalz der Überniobsäure, $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes der Überniobsäure schmolzen wir Nb_2O_5 mit KOH ($1\text{Nb}_2\text{O}_5$ auf 8KOH) in einem Silbertiegel, lösten die geschmolzene Masse in einer möglichst kleinen Menge Wasser, fügten zu der Lösung eine geringe Menge Wasserstoffhyperoxyds hinzu und erwärmten es eine kurze Zeit lang in einem Wasserbade; dann filtrierten wir die Flüssigkeit von dem sich bei der Zusetzung von H_2O_2 bildenden schwarzen Niederschläge (Silber) ab, setzten zum Filtrate H_2O_2 zu ($1\text{Nb}_2\text{O}_5$ auf 9—10 H_2O_2) und fällten es mit einem gleichen Volumen Alkohol, wobei sich sofort ein flockiger, weißer Niederschlag bildete; dieser Niederschlag wurde mit Alkohol und Äther durchgewaschen, auf einer Thonplatte getrocknet und danach in Wasser gelöst, zu dieser Lösung wurde Wasserstoffhyperoxydlösung ($1\text{Nb}_2\text{O}_5$ auf 3—4 H_2O_2) und KOH ($1\text{Nb}_2\text{O}_5$ auf $\frac{1}{2}$ KOH) zugegossen und dann wurde sie wieder mit Alkohol ($1-1\frac{1}{2}$ Vol.) gefällt; dabei entstand ein weißer, undeutlich krystallinischer Niederschlag, welcher mit Alkohol durchgewaschen wurde, dann mit Äther und schließlichs im lufttrockenen Zustande analysiert. — Dieses Salz ist in Wasser löslich und entwickelt beim Erwärmen Sauerstoff; bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 entsteht H_2O_2 , konzentrierte H_2SO_4 ruft stark ozonierten Sauerstoff hervor.

¹ Z. anorg. Chem. 2, 21.

1. Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2248 g des Salzes, verbraucht 34.1 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 11.5 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Nb_2O_5 und K_2O 0.6152 g des Salzes.

Gefunden: Nb_2O_5 0.2837 g oder 46.11 %

„ K_2SO_4 0.3694 g oder 32.43 % K_2O .

2. Angewandt 0.324 g zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes, verbraucht 46.4 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 10.85 % Sauerstoff entspricht.

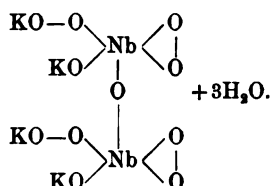
Angewandt zur Bestimmung Nb_2O_5 und K_2O 0.454 g des Salzes.

Gefunden: Nb_2O_5 0.2125 g oder 46.8 %

„ K_2SO_4 0.2695 g oder 32.06 % K_2O .

Gefunden:				Berechnet für $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$:			
O (aktiver)	. . .	11.5	10.85 %	O (aktiver)	. . .	11.15 %	
Nb_2O_5	. . .	46.11	46.8 „	Nb_2O_5	. . .	46.68 „	
K_2O	32.43	32.06 „	K_2O	32.75 „	
H_2O	9.96	10.29 „ (a. d. Diff.)	H_2O	9.4 „	

Aus der Analyse ist zu ersehen, daß das Verhältnis zwischen K_2O , Nb_2O_5 und aktivem Sauerstoff ist $2\text{K}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5:4\text{O}$; also muß demnach die empirische Formel des Salzes $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ sein, wobei aus 11 Atomen Sauerstoff 4 aktiv sind, also ist dieses Salz eine Verbindung der Pyrothberniobsäure mit 2 Mol. Kaliumhyperoxyd und mit 2 Mol. von Kaliumoxyd; die Zusammensetzung wird durch folgende Formel ausgedrückt werden müssen:



Wenn man das Kaliumsalz $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ in Wasser auflöst und stehen läßt, oder die Lösung kurze Zeit erwärmt, so fällt nach einiger Zeit ein weißer, amorpher Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskope durchsichtige Kügelchen darstellt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2022 g, verbraucht 18 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 6.72 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Nb_2O_5 und K_2O 0.3156 g.

Gefunden: Nb_2O_5 0.1723 g oder 54.59 %

„ K_2SO_4 0.1058 g oder 18.1 % K_2O .

Nb ₂ O ₅ . . .	54.59 „	
K ₂ O . . .	18.1 „	
H ₂ O . . .	20.59 „	(a. d. Diff.).

Die Resultate der Analyse entsprechen ungefähr der Formel KNbO₄ mit gegen 20.59% H₂O, wofür theoretisch berechnet:

O (aktiver) . .	6.5 %
Nb ₂ O ₅	54.47 „
K ₂ O	19.1 „
H ₂ O	19.93 „

Wenn das Ausscheiden dieses Salzes während einer ziemlich langen Zeit geschieht, oder wenn man das schon ausgefallene Salz längere Zeit unter Wasser hält, so nimmt der Gehalt von K₂O noch ab, wie aus der unten angegebenen Analyse des Salzes, welches während zwei Wochen unter Wasser gestanden hatte, zu sehen ist:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2044 g des Salzes, verbraucht 17 ccm KMnO₄ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 6.4 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Nb₂O₅ und K₂O 0.2877 g des Salzes.

Gefunden: Nb₂O₅ 0.1720 g oder 59.78 %

„ K₂SO₄ 0.0949 g oder 17.8 % K₂O.

Gefunden:

O (aktiver) . .	6.4 %
Nb ₂ O ₅	59.78 „
K ₂ O	17.8 „

Aus den Resultaten der Analyse ist zu ersehen, daß das Pyrosalz unter der Wirkung von Wasser zerstört wird, wobei entweder neutrales Salz der Zusammensetzung KNbO₄, oder saures Salz der Pyrosäure gebildet wird, in welchem das Kaliumoxyd durch Hydroxylgruppe ersetzt ist.

Die Übertantalsäure und ihre Salze.

Die Tantalsäure, welche wir zu unseren Untersuchungen gebrauchten, haben wir von E. MÆRCK erhalten. Zu ihrer Reinigung benutzten wir ebenfalls MARIGNAC'S Methode.¹ Von der Reinheit des erhaltenen Präparates überzeugten wir uns dadurch, daß wir es mit H₂O₂ erwärmten, wobei keine gelbe Farbe auftrat, während das Anfangsprodukt infolge der Anwesenheit von Niobsäure mit H₂O₂,

¹ *Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 60.

erwies sich gegen 55% des Rohproduktes.

Übertantalsäure, $\text{HTaO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$,

wurde durch Zersetzung ihres Kaliumsalzes (siehe unten) durch verdünnte Schwefelsäure erhalten; beim Zusetzen der Schwefelsäure scheidet sich aus der Kaliumsalzlösung ein weißer, pulverartiger Niederschlag der Übertantalsäure; dieser Niederschlag wurde abfiltriert, auf dem Filter zuerst mit Alkohol, dann mit Äther durchgewaschen und im lufttrockenen Zustande der Analyse unterworfen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2014 g, verbraucht 14 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 5.26 % Sauerstoff entspricht.

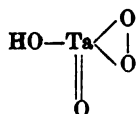
Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 0.1884 g.

Gefunden: Ta_2O_5 0.189 g oder 75.79 %

Gefunden:

O (aktiver)	5.26 %
Ta_2O_5	75.79 „
H_2O	18.95 „

Das Verhältniß des aktiven Sauerstoffes zur Tantalsäure (1:1) zeigt, daß die Übertantalsäure die Zusammensetzung



hat. Die Übertantalsäure bildet gleich der Überniobsäure Wasserstoffhyperoxyd nur bei der Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur aber findet keine Zersetzung der Übertantalsäure statt und es bildet sich kein H_2O_2 .

Konzentrierte H_2SO_4 entwickelt bei der Einwirkung auf HTaO_4 ozonierten Sauerstoff. Bei dem Vergleiche der Übertantalsäure mit der Überniobsäure bemerkten wir, daß die erste beständiger als letztere ist, weil die Überniobsäure nach kurzer Erwärmung bei 100° ihren ganzen aktiven Sauerstoff verliert, während im Gegenteil die Übertantalsäure sogar nach mehrstündigem Erwärmen bei dieser Temperatur sich nicht zersetzt und einen Teil des aktiven Sauerstoffes behält. Auf diese Weise liefert die Übertantalsäure einen neuen Beweis des Zusammenhanges zwischen der Beständigkeit der Übersäuren und dem Atomgewichte der sie bildenden

Elemente; mit der Zunahme der Atomgewichte nimmt immer auch die Beständigkeit der Übersäuren zu.

Das Kaliumsalz der Übertantalsäure, $K_3Ta_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes schmolzen wir Ta_2O_5 mit KOH (1 g Ta_2O_5 auf 2—3 g KOH) in einem Silbertiegel zusammen, lösten die geschmolzene Masse in Wasser und erwärmten die Lösung in einem Wasserbade mit einer geringen Menge von H_2O_2 ; nachdem das ausgeschiedene Silber abfiltriert war, setzten wir zum Filtrat einen Überschuss von Wasserstoffhyperoxydlösung hinzu (1 Ta_2O_5 auf 20 H_2O_2) und fällten dasselbe mit einem gleichen Volumen Alkohol; dabei bildet sich ein fein krystallinischer Niederschlag von weißer Farbe, welcher leicht in Wasser löslich ist und beim Erwärmen in Lösung Sauerstoff entwickelt. Bei der Einwirkung auf dieses Salz von verdünnter H_2SO_4 bildet sich H_2O_2 ; konz. Schwefelsäure entwickelt stark ozonisierten Sauerstoff. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther wurde das lufttrockene Salz analysiert, wobei es folgende Resultate ergab:

1. Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.1976 g des Salzes verbraucht 38.1 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 14.61 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 und K_2O 0.5940 g des Salzes.

Gefunden: Ta_2O_5 0.305 g oder 51.17 %

„ K_2SO_4 0.3612 g oder 32.84 % K_2O .

Ein Teil des Salzes wurde 2 Stunden lang über H_2SO_4 stehen gelassen und darin der aktive Sauerstoff bestimmt, wobei es sich ergab, daß dieses Salz sich beim Stehen nicht zersetzt.

Angewandt 0.2116 g.

Gefunden 0.2114 g. Verbraucht 41.1 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 14.72 % Sauerstoff entspricht.

2. Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2282 g des Salzes verbraucht 43.5 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 14.44 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 und K_2O 0.6604 g des Salzes.

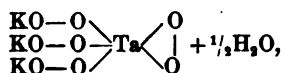
Gefunden: Ta_2O_5 0.3345 g oder 50.66 %

„ K_2SO_4 0.4011 g oder 32.8 % K_2O .

Gefunden:				Berechnet für $K_3Ta_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$	
O (aktiver) .	14.61	14.72	14.44 %	O (aktiver) .	14.67 %
Ta_2O_5 . . .	51.17	—	50.66 „	Ta_2O_5 . . .	50.91 „
K_2O . . .	32.84	—	32.8 „	K_2O . . .	32.34 „

Die Analyse des Salzes zeigt, daß das Verhältnis zwischen K_2O , Ta_2O_5 und aktivem Sauerstoff = $3K_2O : Ta_2O_5 : 8O$ ist; daraus

folgt, daß die empirische Zusammensetzung des Salzes K_3TaO_8 sein muß, wobei aus 8 Sauerstoffatomen 4 aktiv sein müssen; wenn wir den aktiven Sauerstoff zwischen K_2O und Ta_2O_5 verteilen, so erhalten wir für unser Salz folgende Formel:



d. h., daß dieses Salz Orthoübertantalsäure darstellt, deren Wasserstoff durch das Hyperoxydradikale **KO** ersetzt wird.

Die wässerige Lösung dieses Salzes tritt in doppelte Zersetzung mit $BaCl_2$ ein, wobei sich ein weißer, voluminöser Niederschlag bildet, welcher durch Kohlensäure mit Bildung von H_2O_2 gespalten wird.

Das doppelte Kalium-Calciumsalz der Übertantalsäure,
 $CaKTaO_8 + 4\frac{1}{2}H_2O,$

erhält man in Form eines feinen, krystallinischen Pulvers bei der Einwirkung von $CaCl_2$ -Lösung auf die Lösung des oben beschriebenen Kaliumsalzes der Übertantalsäure. Wie die Untersuchungen unter dem Polarisationsmikroskope zeigten, stellen die Krystalle dieses Salzes gut ausgebildete rhombische Prismen dar. Dieses Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser absolut unlöslich; beim Erwärmen im Wasser bildet sich ein voluminöser Niederschlag, entwickelt sich Sauerstoff, und die Flüssigkeit fängt alkalisch zu reagieren an. Verdünnte H_2SO_4 entwickelt aus diesem Salze H_2O_2 , konzentrierten, stark ozonisierten Sauerstoff.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes gab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2097 g des Salzes, verbraucht 37 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 13.4 % Sauerstoff entspricht.

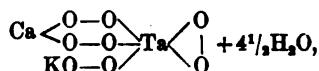
Angewandt zur Bestimmung $CaO.K_2O$ und Ta_2O_5 0.6172 g des Salzes.

Gefunden: Ta_2O_5 0.291 g oder 47.1 %
 „ CaO 0.0758 g oder 12.28 %
 „ K_2SO_4 0.1167 g oder 10.21 % K_2O .

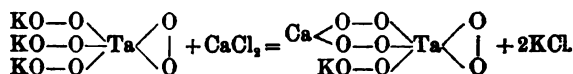
Gefunden:	Berechnet für $CaKTaO_8 + 4\frac{1}{2}H_2O$:
O (aktiver) . . . 13.4 %	O (aktiver) . . . 13.61 %
CaO 12.28 „	CaO 11.91 „
K_2O 10.21 „	K_2O 10.0 „
Ta_2O_5 47.1 „	Ta_2O_5 47.02 „

Aus der Analyse ist zu ersehen, daß sich $CaO : K_2O : Ta_2O_5 : O$ (aktiv) = 2 : 2 : 1 : 8 verhält, wonach die empirische Zusammensetzung

des Salzes CaKTaO_6 sein muß und aus 8 Sauerstoffatomen 4 aktiv sein müssen; also hat das Salz folgende Konstitution:



d. h. es stellt das Kaliumsalz dar, in welchem **2K** durch **Ca** ersetzt sind; also entsteht dieses Salz durch doppelte Zersetzung von CaCl_2 und des Kaliumsalzes nach folgender Gleichung:



Das Natriumsalz der Übertantalsäure, $\text{Na}_3\text{TaO}_6 + \text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieses Salzes lösten wir unter Erwärmung das Natriumhexatantalat in Wasserstoffhyperoxyd (wässrig 2%ig. Lösung und gossen zu dieser Lösung NaOH (auf $\text{Na}_3\text{Ta}_6\text{O}_{19} + 25\text{H}_2\text{O}$ wurden 26 NaOH genommen), filtrierten es ab und setzten zum Filtrat einen Überschufs von H_2O_2 (fast doppelt so viel, als berechnet wurde hinzu, kühlten es mit Eiswasser ab und fällten mit einem gleichen Volumen Alkohol, wobei ein weißes, amorphes Pulver entstand welches mit Alkohol, dann mit Äther abgewaschen, auf eine poröse Thonplatte gebracht und im lufttrockenen Zustande analysiert wurde.

Das erhaltene Salz ist, wenn auch schwer, in Wasser löslich bei Erwärmen der wässrigen Lösung entwickelt sich Sauerstoff. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt aus ihm H_2O_2 , konzentriert hingegen stark ozonisierten Sauerstoff.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2092 g des Salzes verbraucht 43.8 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 15.87 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 und Na_2O 0.6898 g des Salzes.

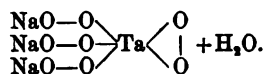
Gefunden Ta_2O_5 0.3882 g oder 56.27 %

„ Na_2SO_4 0.380 g oder 24.05 % Na_2O .

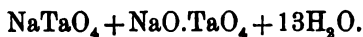
	Gefunden:	Berechnet für $\text{Na}_3\text{TaO}_6 + \text{H}_2\text{O}$:
O (aktiver)	15.87 %	O (aktiver) 16.12 %
Na_2O	24.05 „	Na_2O 23.35 „
Ta_2O_5	56.27 „	Ta_2O_5 55.92 „

Das Verhältnis von Na_2O zu Ta_2O_5 und zum aktiven Sauer-

setzung und Konstitution hat, wie das Kaliumsalz:



Das Natriumsalz der Übertantalsäure von der Zusammensetzung



Zur Darstellung des Natriumsalzes der angegebenen Zusammensetzung lösten wir Natriumhexatantalat in Wasserstoffhyperoxydlösung (1.5 g in 30 ccm 2% H_2O_2) und dampften es im Wasserbade bei leichter Erwärmung bis zum trockenen Zustande ab; dann lösten wir den Rückstand in Wasser, filtrierten, fügten zum Filtrate einige Tropfen 2% iger H_2O_2 -Lösung zu und fällten mit einem gleichen Volumen Alkohol. Der erhaltene Niederschlag wurde zuerst mit wässrigem Alkohol, dann mit absolutem und schliesslich mit Äther abgewaschen.

Das auf solche Weise erhaltene Salz stellt einen weissen, amorphen Niederschlag dar, der bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffhyperoxyd bildet.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Resultate:

Angewandt zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.213 g des Salzes, verbraucht 16.8 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 5.96 % Sauerstoff entspricht.

Angewandt zur Bestimmung Ta_2O_5 und Na_2O 0.6699 g des Salzes.

Gefunden: Ta_2O_5 0.8774 g oder 56.83 %

„ Na_2SO_4 0.1258 g oder 8.2 % Na_2O .

Gefunden:

O (aktiver) . . . 5.96 %

Na_2O 8.2 „

Ta_2O_5 56.83 „

H_2O 29.51 „ (a. d. Diff.).

Das Verhältnis des Na_2O zu Ta_2O_5 und zum aktiven Sauerstoff ($\text{Na}_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5 : 3\text{O}$) zeigt, daß das Salz die empirische Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{Ta}_2\text{O}_9$ besitzt, wobei aus 9 Sauerstoffatomen 3 aktiv sind, so daß dieses Salz wahrscheinlich ein doppeltes der Zusammensetzung $\text{NaTaO}_4 + \text{NaO} \cdot \text{TaO}_4$ darstellt; theoretisch ist für ein Salz von solcher Zusammensetzung mit $13\text{H}_2\text{O}$ berechnet:

O (aktiver) . . . 6.1 %

Na_2O 7.86 „

Ta_2O_5 56.3 „

H_2O 29.74 „

Die Bildung von H_2O_2 bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 deutete schon darauf hin, daß in diesem Salze als Base Natriumhyperoxyd vorhanden ist. Wir begnügten uns aber nicht mit dieser Reaktion und wandten uns zur Lösung der Frage über die Zusammensetzung dieses Salzes zum Aluminiumoxydhydrate, welcher uns die Möglichkeit gab, die Konstitution der löslichen Salze der Überuransäuren festzustellen.¹

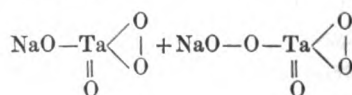
Indem man diese Methode auch zur Beantwortung der Frage über die Konstitution des erwähnten Natriumsalzes $\text{NaTaO}_4 + \text{NaOTaO}_4$ benutzt, könnte man erwarten, daß $\frac{2}{3}$ des aktiven Sauerstoffes des Salzes im Niederschlage mit samt dem Aluminiumoxydhydrat in Form der in Wasser unlöslichen Übertantalsäure geblieben ist.

Indem wir zuerst qualitativ die Wirkung des Aluminiumoxydhydrats untersuchten, überzeugten wir uns, daß im Filtrate sich H_2O_2 befindet. Dann begannen wir die quantitative Untersuchung der Wirkung des Aluminiumoxydhydrats. Zu diesem Zwecke wurde unser Salz (0.3887 g), welches 5.96% aktiven Sauerstoffes enthielt, in einem halben Liter Wasser in einem Gefäße mit eingeschlifienem Pfropfen gelöst, und zu dieser Lösung ein großer Überschuß frischgefällten Aluminiumoxydhydrats zugefügt. Nach langem Durchschütteln mit letzterem, als das Filtrat schon nicht mehr auf H_2O_2 reagierte, bestimmten wir die Menge des Sauerstoffes, welche sich im Niederschlage mit dem Aluminiumoxydhydrate befand.

Zum Versuch angewandt 0.3887 g des Salzes.

Zum Titrieren des Niederschlages verbraucht 18.8 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff) oder 3.66 % Sauerstoff, theoretisch 3.96 % Sauerstoff, was $\frac{2}{3}$ des ganzen aktiven Sauerstoffes (5.96 %) des Salzes entspricht.

Also kann man auf Grund der Eigenschaften des Salzes und auf Grund der Aluminiumoxydhydratwirkung mit Bestimmtheit sagen, daß das Natriumhyperoxyd in das Salz als Base eintritt und das Salz die Zusammensetzung

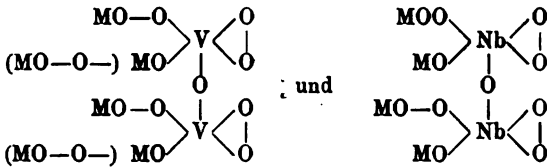


besitzt.

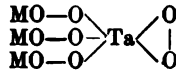
Die Untersuchung der Übervanadin-, Übarniob- und Übertantalsäuren zeigte, daß mit der Zunahme des Atomgewichtes des die Übersäure bildenden Elementes ihre Basizität zunimmt; die

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 2902.

Übervanadin- und Überniobsäuren sind geneigt, Salze der vierbasischen Pyrosäure zu bilden:



wohingegen die Übertantalssäure in der Mehrzahl der Fälle in Salzen als dreibasische Ortosäure erscheint:



Odessa, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1899.

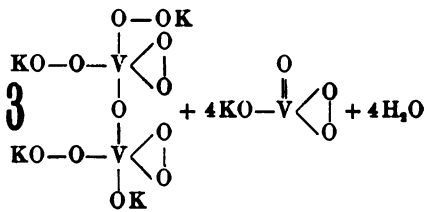
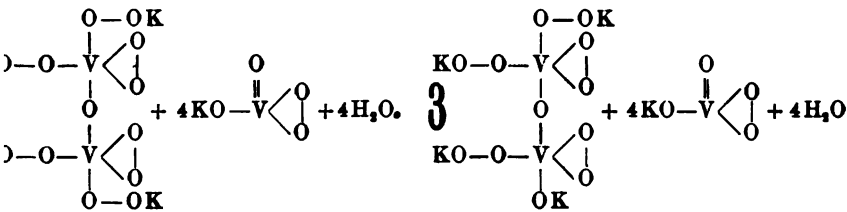
Druckfehler.

In unserem vorigen Artikel: „Die Salze der Pyropervanadinsäure und die Konstitution der übersauren Salze“

Band 19, S. 409:

anstatt:

zu lesen:



S. 416: H_2O_4

H_2SO_4

Revision des Atomgewichtes von Nickel.

Zweite Mitteilung.

Die Bestimmung des Nickels im Nickelbromid.¹

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und ALLERTON SEWARD CUSHMAN.²

Mit 2 Figuren im Text.

In einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung über das Atomgewicht des Nickels gaben wir 3 Reihen von Resultaten, die hergeleitet waren aus dem Verhältnis von Silber und Silberbromid zu Nickelbromid.³ Diese Resultate führten uns zu dem Schluss, daß das fragliche Atomgewicht nahezu 58.69 sei, bezogen auf O = 16.000. Da jedoch eine einzige Methode niemals völlig überzeugend ist, und da die erwähnten Resultate nicht den selbst mit nur einer Methode erreichbaren Grad von Vollkommenheit besitzen, so schien es naturgemäß ratsam, die Untersuchung weiterzuführen, bis ein sicheres Resultat gewonnen war.

Dementsprechend setzten wir die Arbeit fort, und zwar mit einem doppelten Zweck: 1. sollte die Reindarstellung des Materiales weiter studiert werden; 2. war die Analyse des Nickelbromids insofern zu vervollständigen, als nunmehr direkt sowohl das in dem Nickelbromid enthaltene Nickel als auch das Brom bestimmt werden sollte. Es giebt keine bessere Kontrolle für eine quantitative Bestimmung, als eine „vollständige“ Analyse. Ein sorgfältiges Studium aller in Betracht kommenden Umstände und der früheren Ergebnisse hatte uns zu der Überzeugung geführt, daß die Darstellung von reinem Nickelbromid eine ungewöhnlich schwierige

¹ Gleichzeitig in *Proc. Amer. Acad.* 34, 327 veröffentlicht.

² Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

³ *Proc. Amer. Acad.* (1897) 33, 97. *Z. anorg. Chem.* (1898) 16, 167.

wir genau die Vorsichtsmafsregeln und Korrekturen erforderlich sind, wenn diese Substanz in einem solchen grade dargestellt werden soll, dafs sie als zuverlässige B Atomgewichtsbestimmung des Nickels dienen kann. jetziger Kenntnis finden wir, dafs die früher veröffentlichte einer geringen Korrektur bedürfen; hier genügt es, zu dafs die Änderung nicht viel mehr als eine Einheit der zimale des Atomgewichtes beträgt.

Bei der Ausführung der Untersuchung haben wir die ver Kontroversen über das Atomgewicht von Nickel und K aus den Augen verloren; und da nach unserer Ansicht KRÜSS und SCHMIDT aufgeworfene Frage nach der Ex Gnomiums noch nicht endgültig beantwortet war, so natürlich unsere Aufmerksamkeit auch auf diese gerichte

Man kann leider auf eine Diskussion über diesen (nicht eingehen, ohne direkt manchen Anschauungen, d einen oder anderen Seite geäußert wurden, entgegenzu folgenden Resultate sind aber natürlich nur im Interesse heit wiedergegeben, ohne irgend eine polemische Absicht

Die bei der vorliegenden Untersuchung benutzte Gewichte waren dieselben, die in der früheren Mitteilung worden sind. Die Gewichte wurden kontrolliert und zwar mit lichen Resultat, wie bereits im vorigen Jahre erhalten Wägungen des Nickelbromids wurden auf den leeren Raum durch Addition von 0.114 mg pro Gramm des gefundenen Das spez. Gewicht des Nickels (ca. 8.7) liegt dem des Me so nahe, dafs eine Korrektion des Nickels auf den lee weniger als ein Teil in 100 000 Teilen beträgt; sie kann gelassen werden.

Versuche über die Reinheit des Materiales.

Die Reinigung des Nickelmateriales ist bereits ausführlich beschrieben worden.¹ Die meisten der weiterhin beschriebenen Untersuchungen wurden mit einem nach dem MOND'schen Verfahren durch einige weitere Operationen gereinigten Nickels (P. ausgeführt; zwei Analysen dagegen wurden von einer weniger reinen Probe (Nr. II²), die aus Handelsware

¹ *Proc. Amer. Acad.* 33, 102. *Z. anorg. Chem.* 16, 173.

² *Proc. Amer. Acad.* 33, 105. *Z. anorg. Chem.* 16, 176.

fortgesetzte Behandlung das Verbindungsgewicht nicht beeinflusst wurde, so waren augenscheinlich die Proben für unseren Zweck hinreichend rein.

Krüss und Schmidt benutzten bei ihrer Arbeit Glasgefäße; es schien daher die Zeit wert zu sein, eine sorgfältige Beobachtung über die hierdurch verursachte Fehlerquelle anzustellen. Zu diesem Zwecke wurden mit großer Sorgfalt zwei Proben von Nickel hergestellt, und zwar die eine vollständig in Platin, die andere dagegen in dem besten böhmischen Glas, das vorher sorgfältig mit Dampf behandelt war. Das erstere dieser Präparate, welches man für vollkommen rein ansehen konnte, hinterließ bei der Sublimation als Bromid in einem Bromstrome nur einen sehr geringen Rückstand von Kieselsäure. Die zweite, in Glasgefäßen dargestellte Probe unterschied sich schon in ihrem Aussehen völlig von der ersten; sie war nicht, wie diese, metallisch und kohärent, sondern schwarz und pulverig. Bei der Umwandlung von etwa 10 g dieses dunklen Pulvers in Nickelbromid verblieb im Schiffchen ein prachtvoll irisierender, voluminöser Rückstand, der ungefähr 5 mg wog und hauptsächlich aus Kieselsäure bestand. Offenbar hatte diese Kieselsäure das Kohärentwerden oder „Sintern“ des Metalles während seiner ursprünglichen Reduktion aus dem Oxyd verhindert und infolgedessen den pulverigen Zustand des unreinen Metalles verursacht — eine Tatsache, die insofern von Interesse ist, als sie die großen Änderungen in den Eigenschaften, die schon durch geringe Verunreinigungen hervorgerufen werden, erkennen läßt.

Diese beiden Versuche zeigen wieder deutlich, daß Glas bei einer exakten Arbeit völlig unbrauchbar ist, und daß auch das in Platingefäßen dargestellte Material nur außerordentlich schwer völlig von Kieselsäure zu befreien ist, wenn es nicht verflüchtigt wird.¹ Während aber unser reinstes Nickel mitunter Spuren von Kieselsäure enthielt, war das daraus dargestellte Bromid unzweifelhaft frei von dieser Verunreinigung, soweit dies möglich ist. Weitere Aufklärung über diese Frage wird in einer folgenden Arbeit über Kobalt enthalten sein.

Obgleich also eine mögliche Verunreinigung mit Kieselsäure auf diese Weise nicht zu befürchten wäre, so könnten doch andere Bestandteile des Glases oder Porzellans noch schädlicher wirken. Das

¹ Vergl. Stas' „Untersuchungen“ (ARONSTEIN) S. 269 und 279.

letzte Operation, bei der es in einem Porzellanrohr sublimiert wurde, ausnahmslos nur in Platingefäßen behandelt worden. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß die Porzellanröhre durch das heiße Gemisch von Bromwasserstoff, Brom- und Nickelbromiddampf angegriffen wird; da aber außer Natriumbromid nichts anderes mit dem Nickelbromid sublimieren kann, und da das Äquivalent des Natriumbromids fast dem des Nickelbromids gleich ist, so kann diese geringe Verunreinigung keinen beträchtlichen Einfluß auf die Resultate der im letzten Jahre veröffentlichten Arbeit hervorrufen. Nach und nach hatte sich nun auch wirklich diese Einwirkung vollzogen, und der Nachweis des Vorhandenseins oder Nichtvorhandenseins dieses Fehlers war eine der Vorarbeiten der vorliegenden Untersuchung.

Nach der Fertigstellung der weiterhin mitgeteilten Arbeit hat Prof. WINKLER durch einen liebenswürdigen persönlichen Brief, wie auch durch seinen jüngst erschienenen Artikel auf diese Fehlerquelle aufmerksam gemacht; und seine Einwendung ist, wie sich zeigen wird, sowohl begründet als auch beantwortet worden, bevor er darüber schrieb.

Die einfachste Methode, das Natriumbromid im Nickelbromid nachzuweisen, ist unzweifelhaft die, das letztere zu reduzieren und dann das erstere mit Wasser aus dem schwammigen Metall zu extrahieren. Feuchter Wasserstoff entfernt das Halogen aus den nicht zu stabilen Verbindungen mit Nickel leicht bei einer nicht über 300° liegenden Temperatur, bei welcher das Natriumbromid im wesentlichen noch nicht flüchtig ist. Verschiedene auf diese Weise angestellte Versuche zeigten, daß all unser Nickelbromid im Mittel ungefähr $\frac{1}{10}\%$ Natriumbromid enthalten hatte. Die Einzelheiten, die die Bestimmung dieser bedenklichen Verunreinigung betreffen, bilden einen wichtigen Punkt in der Analyse des Nickel-salzes; sie werden unter dieser Überschrift weiterhin aufgeführt werden. Das Vorhandensein eines unreduzierten Bromids war zuerst von Herrn BAXTER im Laufe seiner Arbeit über Kobaltbromid beobachtet worden und einige durch diese Beobachtung hervorgerufene, interessante Details werden in der Mitteilung über diesen Gegenstand enthalten sein. Die vorhandene Menge variierte mit der bei der Sublimation angewendeten Temperatur, war sonst aber überraschend konstant. Die gleichzeitige Sublimation der beiden Salze ist zweifellos der Destillation von organischen Körpern mit

Dampf analog, indem Natriumbromid bei der während der Sublimation angewendeten konstanten Temperatur von ungefähr 900° einen geringen konstanten Dampfdruck besitzt.

Nach der Ausführung einer Reihe von Reduktionen an Nickelbromid, welches durch Natriumbromid verunreinigt war, wurde schließlich ein Versuch gemacht, das Nickelsalz im Zustande völliger Reinheit darzustellen. Wir erwarteten, daß Platin von dem Gemisch von Bromdampf, Bromwasserstoff und Nickelbromiddampf, welches in der rotglühenden Röhre während der Sublimation vorhanden ist, angegriffen würde; Platin aber ist in derartigen Fällen das beste Hilfsmittel. Um bei diesem kühnen Versuche möglichst wenig von dem kostbaren Metall zu opfern, wurde eine weite Porzellanröhre mit Platinfolie ausgefüttert¹ und in diese wurde das Schiffchen aus Platin, welches das in Bromid zu verwandelnde Nickel enthalten, hineingesetzt.

In 2 verschiedenen Proben von Nickelbromid, die auf dieser Weise hergestellt waren, fand sich nur eine Spur von Natriumbromid, doch war leider soviel Platin in ihnen enthalten, daß die Resultate wertlos waren; sie sind daher in den weiterhin folgenden Tabellen nicht aufgeführt. Nur ein kleiner Teil der Folie war angegriffen, während die sehr heißen und die kühlen Stellen gleichmäßig intakt blieben.

Nach diesen Versuchen gaben wir es auf, weitere Experimente zur Darstellung des völlig reinen Nickelbromids zu machen, und wir benutzten weiterhin für die Sublimationen wieder Porzellanröhren, denn Natrium ist eine Verunreinigung, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen weit leichter zur Wägung zu bringen ist als Platin. Die einzige Methode, um die ganze Schwierigkeit zu umgehen, wäre die Anwendung einer Nickelröhre für die Sublimation gewesen. Doch schien die Gewinnung und die weitere Verarbeitung einer größeren Menge dieses Metalles in vollkommen reinem Zustande so außerordentlich mühevoll zu sein, daß wir bisher zur Ausführung dieser Verbesserung keine Versuche unternommen haben.

Die Vorrichtung zur Darstellung und Reinigung der geringsten Wasserstoffmengen, die bei dieser Untersuchung notwendig waren, bildete sich allmählich von der einfachen, zuerst benutzten Form

¹ Diese Anordnung wurde von Prof. H. B. HILL vorgeschlagen. Vgl. auch PENFIELD, *Z. anorg. Chem.* (1894) 7, 22.

is zu dem sorgfältig zusammengestellten Apparat, der im Detail in der Arbeit über das Kobalt beschrieben werden wird, aus.

Die Darstellung des Broms und der anderen Materialien ist bereits mit hinreichender Ausführlichkeit in anderen Mitteilungen¹ beschrieben worden, so daß hierüber weiter keine Worte zu vermerken sind. Es ist fast überflüssig zu sagen, daß bei diesen einfachen Operationen jede mögliche Fehlerquelle vermieden wurde, wodurch der Wert der weiteren schwierigeren Untersuchungen hätte in Frage gestellt werden können. — Der CYRUS M. WARREN-Stiftung für chemische Untersuchungen verdanken wir einige unserer kostbarsten Apparate.

Die Methode der Analyse.

Es wurden zunächst einige Versuche gemacht, das Nickel auf elektrolytischem Wege zu bestimmen, in der Hoffnung, daß das Nickelbromid auf diesem einfachen und direkten Wege analysiert werden könnte. Um die Methode zu prüfen, wurden gewogene Mengen des reinsten, schwammförmigen Metalles aufgelöst und elektrolytisch wieder ausgefällt. Das schwammige Metall wurde dargestellt durch Kochen des reinsten, in Platin bereiteten ammoniakalischen Nitrats mit viel Wasser, Glühen und Reduzieren des Niederschlages mit reinem Ammoniak und Erhitzen des Metalls im Vakuum. Das Gewicht des elektrolytisch gefällten Nickels betrug stets mehr als das des angewandten Metalles; aus diesem Grunde wurde die elektrolytische Methode als unzureichend für die höchste Genauigkeit verlassen. Der Gewichtsüberschuß, der sogar beim Erhitzen des Metallhäutchens auf 120° vor dem Wägen bemerkbar war und der beim Trocknen bei 50° nach WINKLER'S² Methode oft 2 Zehntel Prozent betrug, wurde dem Einschluf von Mutterlauge zwischen Metallschicht und Schale und der wahrscheinlichen Gegenwart von im Nickel occludierten Wasserstoff³ zugeschrieben. Da der ausgeschiedene Niederschlag ein schön metallisches, kohärentes Aussehen zeigte, so hätte man bessere Resultate erwarten sollen. Es ist möglich, daß diese Beobachtungen dazu dienen können, die von WINKLER erhaltenen hohen Werte für die Atomgewichte von Nickel und Kobalt zu erklären, da dieser Chemiker die elektrolytische

¹ *Proc. Amer. Acad.* 23, 106 ff. *Z. anorg. Chem.* 16, 177.

² *Z. anorg. Chem.* (1898) 4, 22.

³ RAOULT, *Compt. rend.* 69, 826; BÖTTGER, *Dingler's Polyt. Journ.* (1871) 201, 80.

Methode anwendete. Andererseits war das von uns verwendete schwammförmige Metall reiner als das auf irgend eine andere Weise dargestellte, denn feste Verunreinigungen waren sorgfältigst ausgeschlossen worden und die Spuren gasförmiger Verunreinigungen wurden durch Auspumpen entfernt.

Diese vorläufigen Versuche zeigten, daß die beste Methode zur Bestimmung des im Bromid enthaltenen Nickels die sein würde, das Nickelbromid im Wasserstoffstrom zu reduzieren, vorausgesetzt, daß diese Reduktion ausgeführt werden konnte, ohne daß ein Verlust an Bromid durch Verflüchtigung eintrat. Indem wir der durch die BAXTER'sche Arbeit über Kobalt gegebenen Direktive folgten, fanden wir, daß feuchter Wasserstoff unserem Zwecke entsprach, denn die zur Reduktion notwendige Temperatur ist so niedrig, daß sich außerhalb des Schiffchens, welches ursprünglich das Bromid enthielt, keine Spur von Nickel fand, wenn ein schneller Gasstrom angewendet wurde.

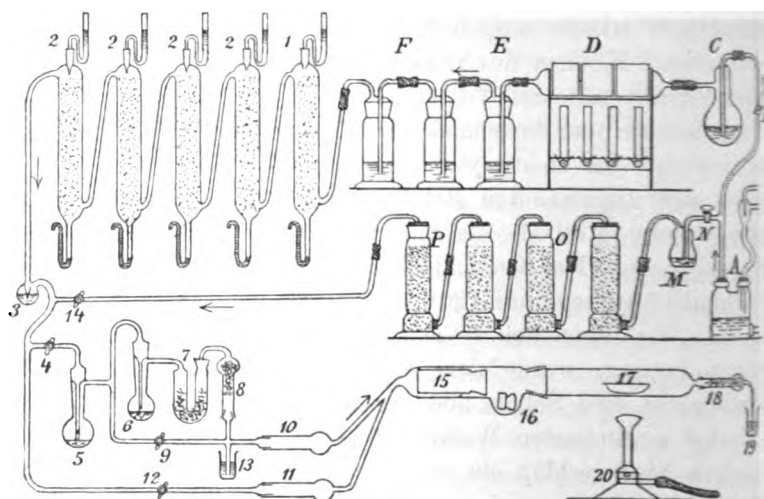


Fig. 1.

Apparat zum Erhitzen von Nickelbromid in einer beliebigen Gasmischung. Die Anwendung von Gummi wurde auf den ersten Teil des Apparates beschränkt, wo es nicht schaden konnte (A B C D E F und A M N O P).

Es liegt auf der Hand, daß nach dem Gesetze der Massenwirkung bei Anwesenheit einer großen Menge Bromwasserstoff (der sich bei der Reduktion bildet) die angestrebte Reaktion zurück-

raum die unerwünschte Substanz
unde muß ein großer Übersch
Natürlicherweise wurde die
röhre stets nach dem Versu
und die Flüssigkeit wurde
ckel geprüft.

mid war in einem Platinsch
s Trockens und Wägens v
in einer früheren Mitteilu
hriebene Methode. Nach d
in eine Hartglasröhre hine
zu Metall reduziert wur
d dem Abkühlen des App
Wägegefäßs zurückgebrac
r Luft eingeschlossen w
t nach einer halben Stun
den bestimmt. Da d
geglas erkaltet war,
ngen niemals mehr v
ers. Schwammförmig
Luft.

sen, ob das auf die
n von okkludierte
suchen von NEUMAN
arbeiteten, waren
m Gas okkludier
allerdings nur u
Genauigkeit an
rsuchung der Ver

einer der aufge
vakuum auf etw
ht angewende
rchten waren
roben wieder
att und auch
infolgedessei
bei unserer

15, 1872.

Versuchen benutzten Metall kein Wasserstoff okkludiert war. Dies ganz sicher nachzuweisen wurde $\frac{1}{2}$ g schwammförmiges Nickel, das aus Bromid reduziert und im Wasserstoffstrom erkaltet war, durch Erhitzen in einem trockenen Luftstrom oxydiert; der letztere mußte dann eine Schicht von rotglühendem Kupferoxyd und ein sorgfältig gewogenes Rohr mit Phosphorpentoxyd passieren. Das Gewicht der Absorptionsröhre nicht zunahm, so konnte sich während der Verbrennung kein Wasser gebildet haben und infolgedessen konnte auch occludierter Wasserstoff nicht vorhanden gewesen sein.

Als 4 g Nickel, die durch Reduktion des Oxyds dargestellt waren, in derselben Weise behandelt wurden, bildeten sich 3 cc Wasser, d. i. die Hälfte der von NEUMANN und STREINTZ gefundene Menge. Diese Übereinstimmung reicht aus, um zu zeigen, daß diese Beobachter sich nicht im Irrtum befanden, und daß die Aufnahmefähigkeit des Nickels durch Nebenumstände außerordentlich beeinflusst wird.

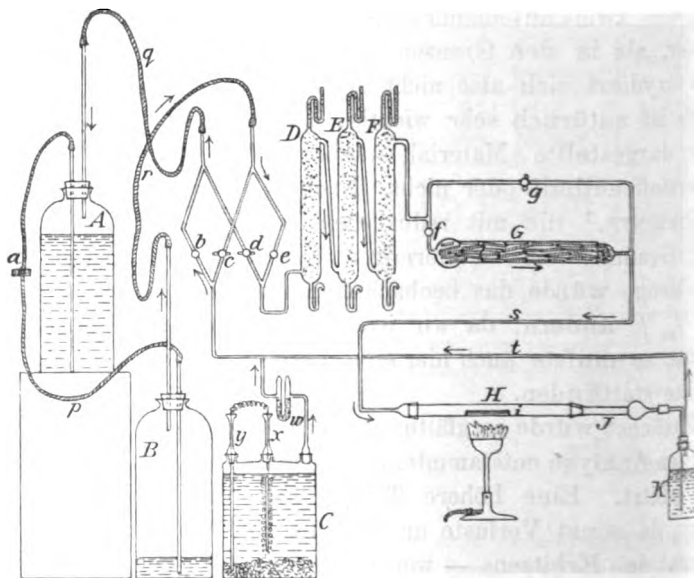


Fig. 2.

Apparat zum Reduzieren des Bromids.

Ist nun die Gegenwart von Natriumbromid, die in anderer Hinsicht so nachteilig ist, in diesem Falle des Agens, welches die

bromids das Metall in einer mehr kohärenten Form abgeschieden, als bei der Reduktion aus Oxyd? Eine experimentelle Beantwortung dieser Frage würde recht interessant sein, doch genügt es für den vorliegenden Zweck, in der oben geschilderten Weise den Nachweis zu erbringen, daß das Nickel bei der beschriebenen Behandlung, die in den folgenden Bestimmungen angewendet wurde, eine merkliche Menge von Wasserstoff nicht okkludiert und daß es sich an trockener Luft nicht oxydiert. Eine Bestätigung hierüber ist in der folgenden Arbeit über Kobalt enthalten.

Bevor es möglich war, die auf die geschilderte Weise erhaltenen Daten zur Berechnung des zu bestimmenden Atomgewichtes zu benutzen, mußte zunächst natürlich das Gewicht des schwammförmige Metall verunreinigenden Natriumbromids festgestellt werden. Zu diesem Zwecke wurde der Rückstand verschiedentlich in einer Platinschale mit reinem Wasser digeriert und das in den Filtraten enthaltene Brom als Silberbromid gefällt und gewogen. Da das schwammförmige Metall (nach der Behandlung mit sehr verdünnter Salpetersäure in einer Platinschale) kein Brom mehr enthielt, so konnte man sicher sein, daß alle löslichen Verunreinigungen durch das Wasser ausgelaugt waren. Dieses Verfahren wurde bei jeder Analyse wiederholt, und das Resultat war stets dasselbe. Aus dem Gewicht des so erhaltenen Silberbromids wurde die Menge des vorhandenen Natriumbromids berechnet; durch Abziehen dieses Gewichtes von dem Gewicht des angewandten Nickelbromids und von dem erhaltenen Metall erhielt man dann die richtigen Daten für die Berechnung des Atomgewichtes.

Um nun nachzuweisen, daß diese Korrektion der Resultate wirklich genau ist, muß zunächst gezeigt werden, daß in dem Nickel kein unlöslicher Stoff als Verunreinigung zurückbleibt, und ferner, daß außer dem Natriumbromid durch Wasser keine andere Verunreinigung aus dem Nickel herausgelöst wird.

Der erste Punkt ist zum Teil schon erledigt, indem wir nachgewiesen haben, daß Kieselsäure wenigstens nicht vorhanden war.¹ Da Kieselsäure die einzige nicht flüchtige und lösliche Säure war, die hätte vorhanden sein können, und da alles Brom durch das Wasser entfernt war, so hätten irgendwelche Verunreinigungen nur aus anderen Metallen, deren Bromide durch Wasserstoff gleichfalls

¹ Vergl. S. 354.
Z. anorg. Chem. XX.

reduzierbar waren, bestehen können. Diese jedoch hätten, selbst wenn sie in ganz minimalen Spuren vorhanden gewesen wären, einen merklichen Fehler beim Atomgewicht nur dann ausüben können, wenn ihr Äquivalent von dem des Nickels sehr abweichend wäre. Infolgedessen ist die Möglichkeit eines Fehlers nicht sehr groß. Schließlich wurde schon festgestellt, daß wägbare Mengen von Wasserstoff niemals in dem Metall aufgefunden wurden, und wir sind infolgedessen zu der Annahme berechtigt, daß das ausgewaschene schwammförmige Nickel ein einwandfreies Material für die Berechnung des in Frage stehenden Atomgewichtes ist.

Die Frage nach der Reinheit des in den Waschwässern enthaltenen Natriumbromids läßt sich weniger leicht beantworten. Nur eine sorgfältige qualitative und quantitative Analyse der Flüssigkeiten konnte diesen Punkt entscheiden, und eine sorgfältige Prüfung war bei diesen außerordentlich geringen Materialmengen sehr schwierig. Um diese langwierigen Untersuchungen kurz abzu-
thun, sei nur bemerkt, daß sich in den Waschwässern nichts als Natrium, Brom, Nickel und bei einigen früheren Analysen Spuren von Schwefelsäure fanden. Diese letztere Verunreinigung kann während des Verdampfens der Flüssigkeit aus der Luft aufgenommen sein, möglicherweise entstammt sie auch den zur Trocknung von Stickstoff und Luft benutzten Türmen. Bei den späteren Analysen wurde in diesen Türmen keine Schwefelsäure benutzt, und sie fand sich dann auch nicht im Nickelbromid. Da ihre Menge in jedem Falle sehr gering war, so waren wir wohl berechtigt, sie zu vernachlässigen, wie man in der Mathematik unendlich kleine Größen zweiter Ordnung vernachlässigt.

Andererseits waren in dem Waschwasser deutlich wägbare Nickelmengen vorhanden, die nicht vernachlässigt werden durften. Daß hier Nickel und nicht etwa ein neues Metall vorlag, war sicher, denn es gab ein schwarzes Sulfid, ein grünes Sulfat, zeigte mit Kaliumthiokarbonat die charakteristische Orangefärbung und erzeugte eine schön rosa Flammenfärbung, die, wie wir gefunden haben, für Nickelhaloide charakteristisch ist. Da die Nickelsalze weit leichter reduziert werden, als die Kobaltverbindungen (vgl. die folgende Arbeit), so ist es schwieriger, eine zufriedenstellende Flammenprobe in dem ersteren als in dem letzteren Falle zu erhalten. Nur wenn beide Salze und Gas trocken sind und wenn die Verdampfung in der inneren Flamme erfolgt, sind gute Resultate zu erzielen. Wir haben keine Angaben über diese Flammenreaktion des Nickels

in der chemischen Litteratur¹ gefunden, und wir müssen daher annehmen, daß sie sowohl KRÜSS als WINKLER zur Zeit ihrer Kontroverse² unbekannt war.

Es erhebt sich nun die Frage: woher kam dies Nickel? War es als Nickelbromid im Inneren der Natriumbromidkrystalle eingeschlossen, und so vor der Reduktion geschützt, oder wurde es als Hydroxyd aus dem schwammförmigen Metall herausgelöst? Die große Menge des vorhandenen Nickels scheint der ersteren Möglichkeit nicht zu entsprechen; die zweite wurde von Winkler entschieden verneint und auch von KRÜSS nach einigem Zögern entschieden verworfen. Da das Äquivalent des Nickelbromids dem des Natriumbromids sehr nahe kommt (109.3:103) und da die Verunreinigung aus der vorhandenen Menge des Broms gefunden wurde, so hat diese Frage hier keine unmittelbare Bedeutung; nichtsdestoweniger ist es immerhin interessant, eine derartige Streitfrage endgültig zu lösen.

WINKLERS Versuche wurden mit kohärentem, auf der Innenseite einer Platinschale niedergeschlagenem Metall ausgeführt, während KRÜSS seine Versuche mit schwammförmigem Metall in Porzellangefäßen anstellte. Der erstere fand keine Spur irgend einer Substanz in dem Wasser, mit welchem das Nickel digeriert war, während der letztere einen beträchtlichen Rückstand (der wohl zum größten Teil dem Porzellan entstammte) konstatieren konnte, den er ohne weiteres der Anwesenheit eines unbekannten Elementes zuschrieb. Es ist nicht unmöglich, daß trotz der bekannten Beständigkeit der glatten, glänzenden Oberfläche eines mit Nickel plattierten Objektes das schwammförmige, durch Wasserstoff reduzierte Metall leicht oxydiert und aufgelöst werden kann.³ Der in dieser Be-

¹ Vergl. VOGEL, „Spektralanalyse irdischer Stoffe“ S. 246, 262, sowie „Literature of the Spectroscope“, Smithsonian Inst. (1888) S. 299.

² KRÜSS und SCHMIDT, *Z. anorg. Chem.* (1882) 2, 249. WINKLER, ebenda 4, 17. — KRÜSS beobachtete das Auftreten einer schwach rosa Flammenfärbung beim Erhitzen seines Nickels im Rohrtiegel im Wasserstoff; zugleich fand ein Gewichtsverlust statt. Wenn der Wasserstoff trocken war, und besonders, wenn er, wie das oft der Fall ist, Spuren von HCl enthielt, so können geringe Nickelchloridmengen sublimiert sein und die beschriebene Erscheinung veranlaßt haben. KRÜSS schrieb die Färbung dem „Gnomium“ und WINKLER dem Kalium zu. Die Frage ist weiterer Beachtung wert.

³ Es ist eine eigentümliche Erfahrung aus dem Haushalt, daß nickelplattierte Kaltwasserhähne gewöhnlich weniger glänzend als die Warmwasserhähne sind; dieser Unterschied kann der langsamen Einwirkung des kondensierten

ziehung bestehende Unterschied zwischen poliertem Eisen und dem durch Wasserstoff reduzierten Metall ist wohl bekannt. Aus diesem Grunde beweisen WINKLER's Versuche nichts über das Verhalten des fein verteilten Metalles.

Die Stellung des Nickels auf der positiven Seite des Wasserstoffs in der elektrochemischen Reihe lassen erwarten, daß es sich — wenn auch in schwächerem Grade — wie Zink und Eisen verhält.

Um diese Frage, soweit sie die vorliegende Arbeit betrifft, zu lösen, sollte durch Versuche festgestellt werden: erstens, ob das reinste Wasser eine Einwirkung auf das reinste Nickel ausübt, und zweitens, ob das so gebildete Hydroxyd in Wasser schwach löslich ist. Zur Entscheidung des ersten Punktes wurde sehr reines reduziertes Nickel tüchtig mit Wasser gewaschen und dann einige zeitlang bei 20° mit immer erneuten Portionen soeben gereinigten Wassers digeriert. In jedem Falle konnte im Filtrat Nickel nachgewiesen werden, sowohl durch Kaliumthiokarbonat, als auch durch Verdampfen zur Trockne. Verschiedene Wiederholungen des Versuchs mit anderen Metallproben gaben stets das gleiche Resultat. Es ist wohl möglich, daß eine galvanische Einwirkung die Oxydation beschleunigt, denn das Nickel befand sich natürlicherweise in einer Platinschale. Da die von WINKLER benutzte Platinschale mit Nickel überzogen war, so wurde in diesem Falle das Platin vom Wasser nicht berührt, und so war diese Ursache der beschleunigten Oxydation nicht vorhanden; schon der Unterschied zwischen der blanken Oberfläche und dem feinverteilten Zustande des Metalles ist durchaus hinreichend, um die Differenz in der Geschwindigkeit der Reaktion zu erklären.

Es muß daran erinnert werden, daß KRÜSS bei einem seiner Versuche das Nickel ein Jahr lang auf dem Dampfbade mit Wasser digerierte und dabei einen weißen Rückstand erhielt, der die hauptsächlichste Basis seiner angeführten Entdeckung bildet. Unsere

Wassers auch auf poliertes Nickel zugeschrieben werden. Die größere Neigung des Kobalts zum Rosten läßt sich vielleicht darauf zurückführen, daß das Hydroxyd desselben unmittelbar nach der Lösung in eine höhere Oxydationsstufe übergeführt wird, wodurch für eine weitere Auflösung und infolgedessen für die Bildung von Hydroxyd Gelegenheit gegeben ist. Beim Nickel schützt eine dünne, beständige Haut von Ni(OH)_2 das Metall, obwohl dessen Löslichkeit vielleicht nicht geringer ist als die des Co(OH)_2 .

¹ Vergl. die Arbeit „Autoxydation“ von R. IHLE (*Zeitschr. phys. Chem.* [1897] 22, 114).

Arbeit zeigt, daß dieser Rückstand nicht nur aufgelöstes Porzellan, sondern auch eine hinreichende Menge Nickel enthalten haben muß, um ein schwarzes Sulfid zu geben, sowie die schwach grüne Farbe und das elektrolysierte Metall, welche KRÜSS soweit auf Irrwege führten.

Da in dem Wasser Säuren nicht vorhanden waren, so ist es klar, daß das Nickel sich in Form von Hydroxyd aufgelöst hat. Bei keinem unserer Versuche mit dem reinsten Metall zeigte die Lösung alkalische Reaktion gegen Phenolphthalein; es waren also keine Hydroxylionen vorhanden, und das Hydroxyd mußte sich in kolloidaler Form in Lösung befinden. Die alkalische Reaktion, die KRÜSS und WINKLER einigemal beobachteten, muß daher Verunreinigungen zugeschrieben werden, wie auch schon WINKLER richtig vermutete. Es finden sich sicher Spuren von Alkali in einem Nickeloxyd, welches in Glasgefäßen gefällt ist, auch dann, wenn Quecksilberoxyd als Fällungsmittel benutzt wurde.

Nickelhydroxyd, welches durch Alkali gefällt und sorgfältig ausgewaschen ist, besitzt mindestens eine ebenso große Löslichkeit, wie das durch langsame Oxydation des Nickels gebildete Hydroxyd. Bei der Elektrolyse gaben 15 ccm einer derartigen kalten Lösung 0.00062 gr Nickel, während in einer anderen gleichgroßen Portion 0.00057 gr oder etwa 0.04 gr im Liter enthalten waren. Da das Nickel in kolloidaler Form in Lösung geht, so ist die Grenze nicht zu bestimmen; es wurde daher kein weiterer sorgfältiger Versuch gemacht, die genaue Menge festzulegen. Es ist wohl bekannt, daß andere in der Lösung vorhandene Salze diese Art von Löslichkeit stark herabdrücken; doch würde die in dem vorliegenden Falle vorhandene Menge Natriumbromid nicht hinreichen, um irgend einen merklichen Effekt hervorzubringen. Zweifellos ist die Thatsache, daß das Nickelhydroxyd als Kolloid und in nicht bestimmter Menge in Lösung geht, der Grund dafür, daß die Angaben der verschiedenen Autoritäten und Handbücher nicht mit einander übereinstimmen.¹

¹ FINKENER (*Handbuch d. anal. Chemie* von ROSE (6. Aufl.) von FINKENER, 2, 136; BUSSE (*Zeitschr. anal. Chem.* 17, 60); FRESENIUS (*Quant. Anal.* [1877 bis 1887] 2, 393, 823); ROSCOE und SCHOLEMMER (*A Treatise on Chemistry* [II. Teil] 2, 149); WINKLER (l. c.); KRÜSS (l. c.) u. s. w. Die Temperatur beeinflusst diese Art von Löslichkeit stark, da durch die Wärme das aufgelöste Material wieder koaguliert wird.

Diese Löslichkeit des Nickelhydrats ist die Ursache dafür, daß das Natriumbromid als Silberbromid bestimmt wurde, anstatt einfach das vom Nickel abgegossene Waschwasser einzudampfen und dann den Rückstand zu wägen. Daß dies Verfahren notwendig war, geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Nr. d. Analyse	Gewicht des Nickels g	Gewicht des mit Wasser extrahierten und bei 105° getrock. Rückstandes g	Gewicht des AgBr g	Gew. d. NaBr aus AgBr berechnet g	Nicht in Rechnung gezogenes Gewicht g
6	0.805	0.00330	0.00410	0.00225	0.00105
7	1.468	0.00895	0.01398	0.00767	0.00125
8	0.607	0.00400	0.00568	0.00311	0.00089

Um nachzuweisen, daß dieser große Prozentsatz des nicht bestimmten Rückstandes der Hauptsache nach aus Nickeloxydhydrat bestand, wurden noch zwei weitere Bestimmungen mit neuem Material ausgeführt. Da für die Berechnung des Atomgewichtes hinreichende Daten vorhanden waren, und da die Zeit drängte, so wurde das angewandte Nickelbromid nicht gewogen. In diesen Analysen wurde gleichfalls das als Hydroxyd gelöste Nickel gewogen.

Gew. des bei 105° getrock. Rückstandes g	Gefund. AgBr g	Elektrol. gefälltes Ni g	Berechn. NaBr g	Berechn. Ni(OH) ₂ g	Berechn. Gesamtgewicht des Rückstandes g	Nicht in Rechnung gezogenes Gewicht g
0.00925	0.01405	0.00092	0.00770	0.00146	0.00916	0.00009
0.00480	0.00680	0.00084	0.00345	0.00133	0.00478	0.00002

Außer diesem quantitativen Nachweise, daß der Rückstand nur aus Natriumbromid und Nickelhydroxyd bestand, zeigten auch noch verschiedene qualitative Analysen die Abwesenheit von Kalk, Thonerde, Kieselsäure und sogar von Kali in der von dem reduzierten Nickel abgegossenen Lösung. Wie bereits erwähnt, wurden Spuren von Schwefelsäure nur bei den ersten Proben gefunden.

Im Lichte all dieser Resultate bleibt kein Zweifel, daß die an den direkt gravimetrisch erhaltenen Resultaten angebrachten Korrekturen ihre Berechtigung haben. Es ist klar, daß das Gewicht des Natriumbromids sowohl von dem Nickelbromid als auch von dem aus diesem durch Reduktion mit Wasserstoff erhaltenen Metall ab-

den. Andererseits war das Nickelhydroxyd einfach zu vernachlässigen, denn dieser Körper bildete sich erst nach der letzten Wägung. Die zur Reduktion angewendete Temperatur war so niedrig, daß sich Natriumbromid nicht verflüchtigte; wenigstens konnte es nicht in den kälteren Teilen der Reduktionsröhre aufgefunden werden.

Die Analysen 5 und 6 wurden an einem Nickelbromid ausgeführt von dem in der früheren Mitteilung als „II“ bezeichneten Reinheitsgrad; die sämtlichen anderen Versuche wurden mit Material Nr. III ausgeführt, welches nach der Kohlenoxydmethode gewonnen war. Die Überschriften der einzelnen Kolumnen geben die Bedeutung der darunter angeführten Zahlen mit hinreichender Klarheit.

Atomgewicht des Nickels.

Vierte Reihe. — O = 16. — Verhältnis von NiBr_2 :Ni.

Nr. der Analyse	Material	Gewicht des Nickelbromids im Vakuum g	Gewicht des Nickels im Vakuum g	Gewicht des abziehen- den Natrium- bromids ¹ g	Korr. Gewicht des Nickel- bromids g	Korr. Gewicht des Nickels g	Atomgewicht des Nickels g
1	III.	2.83610	0.76366	0.00285	2.83325	0.76081	58.705
2	III.	3.21908	0.86641	0.00283	3.21625	0.86358	58.696
3	III.	2.31578	0.62431	0.00337	2.31241	0.62094	58.703
4	III.	2.88330	0.77707	0.00377	2.87953	0.77330	58.710
5	II.	2.29843	0.61872	0.00193	2.29650	0.61679	58.719
6	II.	2.99118	0.80497	0.00225	2.98893	0.80272	58.714
7	III.	5.52058	1.48823	0.00767	5.51291	1.48056	58.716
8	IIIa.	2.25280	0.60726	0.00311	2.24969	0.60415	58.710

Mittel: 58.709

Von diesen Resultaten ist das niedrigste 58.696, während das höchste 58.719 ist. Die Abweichung vom Mittel beträgt ± 0.012 . Addiert man die sämtlichen Bestimmungen, so gaben 24.31725 g Nickelbromid 6.52286 g reines ausgewaschenes Nickel und 0.02778 g Natriumbromid (aus 0.0507 g Silberbromid). Diese beiden Gewichte in Verbindung mit der im vorigen Jahre bestimmten Brommenge geben eine vollkommene Analyse des Nickelbromids. Es muß daran

¹ Die Gewichte des Bromsilbers, aus denen das Natriumbromid berechnet wurde, waren 0.00520, 0.00516, 0.00615, 0.00687 und 0.00352 g in Nr. 1, 2, 3, 4 und 5. Die Zahlen für die Analysen Nr. 6, 7 u. 8 sind auf S. 366 angegeben.

erinnert werden, dals 15.51556 g der Haloidverbindung, nach zwei verschiedenen Methoden 11.34985 und 11.34979 g Brom ergaben.

Vollständige Analyse von Nickelbromid.

Nickel	=	26.824 %
Gesamtbrom = 73.151 % =	{ {	An Nickel gebundenes Brom = 73.062 „
Gesamtverunreinigung	{ {	Brom, gefunden in der Ver-}
= 0.114 % =		unreinigung = 0.089 „
		Natrium = 0.025 „
		Summa = 100.000 % ¹

Es ist bereits auseinander gesetzt worden, dals diese Verunreinigung von $\frac{1}{40}$ % Natrium keinen Fehler in der im letzten Jahre publizierten Arbeit ausmachen würde, wenn das „Äquivalent“ des Natriums dem des Nickels gleich wäre. Da es jedoch etwas zu niedrig ist, so wurde damals etwas zu viel Silberbromid erhalten, und das Atomgewicht des Nickels erscheint daher kleiner, als es in Wirklichkeit ist. Nimmt man an, dals der Fehler in der früheren Arbeit ebenso grofs war wie in der jetzigen, so mufs zur Korrektur 0.015 g zu dem angegebenen Atomgewicht addiert werden. Die Resultate der vier Reihen, die das ganze Ergebnis der vorliegenden Untersuchung darstellen, sind die folgenden. Die Werte *e* und *f* wurden aus den früher erhaltenen Verhältnissen umgerechnet. Sie sind hier wieder aufgeführt, weil in ihnen das Nickelbromid als Konstante und nicht als Basis der Berechnung verwendet ist.

Atomgewicht von Nickel
O = 16.000.

(a) Vorläufige Bestimmung: 2AgBr : NiBr ₂	[58.695]
(b) 2AgBr : NiBr ₂	58.703
(c) 2Ag : NiBr ₂	58.704
(d) (NiBr ₂ - Ni) : Ni	58.709
[(e)] 2AgBr : Ni	58.706
[(f)] 2Ag : Ni	58.707
	<hr/> 58.706

¹ Wie bereits bemerkt, enthielten einige der früheren Bestimmungen Schwefelsäure. Da diese beim Mittelwert nicht in Rechnung gezogen ist, so ist die gegebene Summe etwas zu niedrig und täuscht vielleicht durch ihre scheinbare grofse Genauigkeit. Die Fehlerquelle wurde, sobald sie bemerkt war, eliminiert; wir hatten deshalb kein Mittel, die genaue Menge der Schwefelsäure zu bestimmen; sie war jedoch in jedem Falle so gering, dals sie nur einen zu vernachlässigenden Einflufs auf das Resultat ausüben konnte. Aus einigen Versuchen des Herrn BAXTER ergibt sich mit Sicherheit, dals dieser Fehler in den schlimmsten Fällen 0.005 %, nicht überstiegen haben kann, im Mittel aber viel geringer war.

Wenn irgend ein Beweis für die Wahrscheinlichkeit nötig ist, daß dieser mittlere Wert mit ziemlicher Annäherung das wahre Atomgewicht des Nickels darstellt, so mag dieser in der folgenden Übersicht über die älteren Arbeiten gefunden werden. Diese Übersicht ist hinter unsere eigenen Untersuchungen gestellt, damit die älteren Methoden im Lichte der letzteren betrachtet werden können.

Kurze kritische Zusammenstellung der früheren Arbeiten.

Das Atomgewicht von Nickel und Kobalt sind beide Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gewesen, nachdem das Problem zuerst von ROTHOFF im Jahre 1818 in Angriff genommen war. Diese Untersuchungen haben nicht nur zu sehr von einander abweichenden Resultaten geführt, sondern sie haben auch zu einigen interessanten und wichtigen Kontroversen Veranlassung gegeben. Eine chronologische Liste der Arbeiten ist in unseren früheren Mitteilungen¹ enthalten; sie braucht hier nicht wiederholt zu werden. Für die Zwecke einer Kritik ist es besser, die Untersuchungen nach den angewendeten Methoden zu ordnen.

Die direkteste Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes des Nickels ist offenbar die Reduktion des Nickeloxyds; denn auf diese Weise ist sogleich das Verhältnis zwischen Nickel und Sauerstoff — die gewöhnliche Grundlage der Atomgewichte — festgestellt. RUSSELL, ZIMMERMANN, MOND, LANGER und QUINCKE, SCHÜTZENBERGER und KRÜSS und SCHMIDT² benutzten diese Methode mit mehr oder weniger Erfolg. Von diesen 5 Untersuchungen wurde die 3. sehr eilig ausgeführt, nur um nachzuweisen, daß als Nickelkarbonyl verflüchtigtes Nickel im wesentlichen dem gewöhnlichen Material ähnlich ist; die 4. Arbeit enthielt nur zwei Bestimmungen, die mit einem Oxyd angestellt waren, welches zweifellos Spuren von Sulfat enthielt; die letzte Arbeit endlich war unzweifelhaft — aus den bereits angeführten Gründen — mit Fehlern behaftet. Wir können daher hier, wo es sich um exakte Kriterien handelt, diese 3 Arbeiten beiseite lassen und nur die sorgfältigeren Untersuchungen von RUSSELL und ZIMMERMANN berücksichtigen.

¹ *Proc. Amer. Acad.* **33**, 97, 115. *Z. anorg. Chem.* **16**, 167, 362.

	Resultat:
² 1863 RUSSELL (<i>Journ. Chem. Soc.</i> [2] 1 ; 51)	Ni = 58.743
1886 ZIMMERMANN (<i>Lieb. Ann.</i> 232 , 324)	Ni = 58.694
1890 MOND etc. (<i>Journ. Chem. Soc.</i> 57 , 753)	Ni = 58.580
1892 SCHÜTZENBERGER (<i>Compt. rend.</i> 114 , 1149)	Ni = 58.515
1892 KRÜSS und SCHMIDT (<i>Z. anorg. Chem.</i> 2 , 235)	Ni = 57.5 bis 64 (!).

RUSSELL zeigte, daß, wenn die höheren Oxyde von Nickel und Kobalt in einer Atmosphäre, die nicht auf sie einwirkt, erhitzt werden, Sauerstoff entweicht und die Monoxyde zurückbleiben. Sein Material befand sich in einem ROSE-Tiegel von Platin; nach dem Erhitzen der Oxyde im Kohlensäurestrom wurden sie durch Wasserstoff reduziert. Sein Nickeloxydul war von allen fremden Beimengungen sorgfältig befreit, nur nicht von den unangenehmen Verunreinigungen, die aus den Glasgefäßen stammten und zu deren Entfernungen keine Maßregeln getroffen waren.

Ein sorgfältiges Studium dieser Arbeit zeigt, daß dies die bedenklichste Ursache für einen schließlichen Fehler des Resultates war, daß sie jedoch wahrscheinlich zum Teil kompensiert wurde durch das in dem Oxyd okkludierte Gas; wir haben daher guten Grund anzunehmen, daß das Resultat etwas — wenn auch nicht beträchtlich — zu hoch ist.

ZIMMERMANN arbeitete nach derselben Methode wie RUSSELL. Aus 10 außerordentlich gut übereinstimmenden Analysen berechnete er den Wert 58.694¹ für das Atomgewicht des Nickels, der nur wenig niedriger als RUSSELLS Wert (58.743) ist. Die betreffende Arbeit wurde mit großer Sorgfalt ausgeführt und es wurde darauf hingearbeitet, die Okklusion alkalischer Verunreinigungen zu vermeiden, indem das Nickelhydroxyd schließlich mit reinem Quecksilberoxyd gefällt wurde, wodurch Alkali als Fällungsmittel vermieden wurde. Diese Verbesserung verminderte auch die Gefahr, daß der zweite bei RUSSELL auftretende Hauptfehler sich stark bemerkbar machte; gleichzeitig aber wurde eine andere Fehlerquelle eingeführt, die einen Fehler in der entgegengesetzten Richtung bewirken konnte: nämlich die Möglichkeit eines Einschlusses von Quecksilber; es ist daher nicht überraschend, daß hier das Resultat etwas zu niedrig ausgefallen ist. Eine vorurteilsfreie Kritik muß ZIMMERMANN'S Arbeit als die beste unter den älteren Untersuchungen bezeichnen, und es ist für uns daher erfreulich, konstatieren zu können, daß ZIMMERMANN'S Resultate nur $\frac{1}{50} \%$ von den unseren abweichen. Die Ursache, daß diese Methode beim Nickel weit bessere Resultate giebt als beim Kobalt, ist offenbar darin zu suchen, daß das Kobaltoxydul so außerordentlich leicht in eine höhere Oxydationstufe übergeht.

¹ KRÜSS und ALIBEGOFF, die die Resultate nach ZIMMERMANN'S Tode publizierten, unterließen die Reduktion auf den leeren Raum. Diese Korrektur ist oben angebracht.

Es ist möglich, daß sowohl RUSSELL's als auch ZIMMERMANN's Arbeit auch mit einem kleinen Fehler behaftet sind, der auf das im Nickel inkludierte Wasserstoffgas zurückzuführen ist; jedenfalls ist es jetzt unmöglich, den dadurch bedingten Fehler abzuschätzen, da der betreffende Vorgang sehr unregelmäßig verläuft.

Es ist vorteilhaft, fünf weitere Untersuchungen, die in den Jahren 1857—1871 erschienen, abermals zusammenzufassen.¹ Bei unserer jetzigen Kenntnis über die mögliche Genauigkeit quantitativer Arbeiten können diese Untersuchungen mit wenigen Worten erledigt werden. MARIGNAC zeigte, daß SCHNEIDERS Oxalat Verunreinigungen enthielt, und SCHNEIDER wies nach, daß MARIGNAC's Chlorid kaum gleichzeitig wasserfrei und frei von Oxyd sein konnte. Unsere eigenen Erfahrungen bestätigen diese beiden Einwände.

Da DUMAS das Chlor nicht mit Genauigkeit bestimmt, so fallen seine Chloridanalysen natürlich ohne weiteres aus, selbst wenn man annehmen sollte, daß das Chlorid an sich rein war. SOMMARUGA ählte aus Kaliumnickelsulfat die Schwefelsäure mit BaCl_2 , eine Methode, die jetzt nur noch für rohe Untersuchungen als hinreichend genau angesehen werden kann.

LEES Arbeit war außerordentlich genau in anbetracht der geringen, von ihm benutzten Materialmengen; aber diese Quantitäten waren so mikroskopisch und seine Verbindungen so kompliziert, daß man nicht hätte erwarten dürfen, ohne eine gänzliche Abänderung seiner Methode seinen Fehler von 1% zu verringern.

Zu derselben Zeit erschien eine andere Arbeit von RUSSELL, die ebenso sorgfältig ausgearbeitet war, wie die frühere Untersuchung, die aber nach einer weniger guten Methode ausgeführt war. Es wurde der Wasserstoff gemessen, der bei der Einwirkung von Nickel auf Chlorwasserstoffsäure sich bildet. Es kommen viele Unsicherheiten zusammen, welche diese Methode ziemlich wertlos machen, so daß dem Resultat (58.77?) nicht viel Gewicht beizulegen ist.

Drei Chemiker, MARIGNAC, BAUBIGNY und SCHÜTZENBERGER,²

	Ni =	
¹ 1857 SCHNEIDER (<i>Pogg. Ann.</i> 101, 387; 107, 616)	58.07.	
1858 MARIGNAC (<i>Arch. Sc. Nat. [nouv. sér.]</i> 1, 375)	58.90.	
1860 DUMAS (<i>Lieb. Ann.</i> 113, 25)	59.02.	
1866 SOMMARUGA (<i>Sitzungsber. Wien. Akad.</i> 54 [2], 50)	58.08.	
1871 LEE (<i>Amer. Journ. Sc.</i> [3] 2, 44)	58.01.	
		Größte Diff. v. Mittel
1858 MARIGNAC (<i>Arch. Sc. Nat. (nouv. sér.)</i> 1, 374)	Ni = 58.70	± 0.15.
1883 BAUBIGNY (<i>Compt. rend.</i> 97, 951)	Ni = 58.73	± 0.002.
1892 SCHÜTZENBERGER (<i>Compt. rend.</i> 114, 1149)	Ni = 58.65	± 0.075.

dem Atomgewicht des Nickels durch quantitatives Verglühen von Nickelsulfat zu lösen versucht. Die drei Untersuchungen stimmten ziemlich gut auf einen mittleren Wert von 58.71¹ überein, dem BAUBIGNY's Resultat bei weitem am nächsten kommt. Die benutzte Methode involviert zwei Fehler, die sich nahezu wieder aufheben; das Sulfat hat einerseits Neigung, Wasser zurückzuhalten, andererseits enthält das Oxyd stets Schwefelsäure. Aus diesem Grunde erhält man Werte, die der Wahrheit sehr nahe kommen.² Hier haben wir wieder eine Stütze für den Schluß, daß der in Frage stehende Wert nicht weit von 58.7 entfernt liegen kann.

Es sind nunmehr die sämtlichen publizierten Arbeiten aufgeführt, mit Ausnahme einiger sehr früh liegender von ROTHOFF, ERMANN und MARCHAND und DEVILLE³ (die nur vorübergehend Erwähnung finden können) und der neueren Untersuchungen von WINKLER. KRÜSS' in falsche Bahnen gelenkte Untersuchung ist durch WINKLERs richtige, aber schonungslose Kritik⁴ und in dem experimentellen Teil dieser Mitteilung hinreichend besprochen. Die einzigen von WINKLER nicht berücksichtigten Punkte: die rosa Flammenfärbung und die Löslichkeit des Nickelhydrats sind auf den vorhergehenden Seiten klargelegt worden.

Die Arbeit WINKLERs ist von einer überraschenden Vielseitigkeit und Scharfsinnigkeit der Methoden; sie überrascht aber leider ebenso sehr durch die großen Abweichungen der Resultate, die ca. 1% betragen. Seine erste Untersuchung,⁵ die sich auf die Reduktion von Natriumgoldchlorid gründet, giebt den außerordentlich hohen Wert 59.45, der offenbar falsch ist. WINKLER selbst berücksichtigt diesen Wert in der Diskussion⁶ nicht, so daß von einer weiteren Besprechung abgesehen werden kann.

Zwei spätere Untersuchungen von WINKLER, die vor einigen Jahren ausgeführt wurden, gaben niedrigere Resultate, die mehr befriedigen. Bei seiner ersten Revision wog er das Nickel, verwandelte es in Chlorid und bestimmte das in letzterem enthaltene

¹ CLARKE, *Recalculation*, Anfang S. 302.

² Vergl. „A Table of Atomic Weights“, *Amer. Chem. Journ.* (1898) 20, 547—548.

³ Vergl. CLARKE, *Recalculation*, S. 291.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 4, 10.

⁵ *Zeitschr. anal. Chem.* (1867) 6, 18 Ni = 59.45 (CLARKE).

⁶ *Z. anorg. Chem.* 4, 10; 8, 1.

Chlor gravimetrisch und titrimetrisch.¹ Er richtete sich
weise so ein, daß die Anwendung von Alkalien vermieden
aber bestrebt, die eine Fehlerquelle zu umgehen, (andere,
nicht unbedenkliche. Es ist sehr unwahrscheinlich,
das bei 50° getrocknete, an der Platinschale haftende
von Verunreinigungen gewesen sei, wie wir bereits im
tellen Teil dieser Mitteilung nachgewiesen haben. In der
WINKLER in einer späteren Publikation zu,² daß die Elektrolyse
Kobalt weitaus nicht so genau ist, wie er zeitweilig vernahm.
Die Angabe über die saure Reaktion der Chloride dieser Metalle
viel bezeichnender gewesen sein, wenn der Indikator genannt
denn die Salze zerstören die Färbung des Phenolphthaleins,
sie die Hydroxylionen aus der Lösung entfernen. Beide
sind gegen Methylorange völlig neutral. Ein Chlorverlust
des Trocknens der beiden Chloride würde das beobachtete
Gewicht natürlich erhöht haben, und wenn auch beim
Verlust so gering war, daß nicht einmal eine sichtbare
hervorgebracht wurde, so ist doch kein Beweis erbracht,
daß kein Verlust stattgefunden hat. Beim Kobalt veranlaßte
gewisse, aber so schwache Trübung, daß die Lösung, wie
sagen pflegt, nicht „blank“ erschien“, einen Verlust von
Materialien, und es ist sehr wohl möglich, daß eine geringe
immerhin wesentliche Menge von basischem Salz sich an
Nickel bildete, die sich aber der Beobachtung entzog.
eigenen Erfahrungen mit den Haloidverbindungen der beiden
bringen uns zu der Überzeugung, daß es ganz unmöglich
in reinem, trockenem Zustande durch Trockendampfen an
Luft zu erhalten. Wenn wir uns nun zu der Bestimmung
in den beiden Substanzen wenden, so finden wir andere
quellen. Bei der gravimetrischen Methode war nicht Rück-
nommen auf die Löslichkeit des Silberchlorids, und es mußte
Auswaschen mit der heißen, verdünnten Salpetersäure,
Waschwasser benutzt wurde, einige Milligramm verloren
sein. Man ist auch überrascht, zu finden, daß die veraltete
das Filter zu verbrennen, benutzt wurde, an Stelle der voll-
Gooch'schen Vorrichtung. Bei der volumetrischen Bestimmung
wurde wieder die Löslichkeit des Silberchlorids nicht berück-

¹ Z. anorg. Chem. (1898) 4, 10.

² Z. anorg. Chem. 8, 4.

Fehler hervorruft. Es ist mir überraschend gewesen, daß ein so bedeutender Chemiker hier volumetrische Methoden anwendet, denn es ist doch angenommen, daß es auf diesem Wege sehr schwierig ist, absolut exakte Resultate zu erzielen. In unserem Laboratorium wird die Bürette überhaupt nur dann angewendet, wenn wenigstens 99% des Materiales durch Wägung bestimmt sind; dann werden nur wenige Cubikcentimeter einer sehr verdünnten Lösung hinzugefügt, um den letzten Bruchteil festzustellen. Es ist klar, daß fast alle erwähnten Umstände bewirken, daß WINKLER's Resultat zu hoch wird.

Einige merkwürdige Versehen zeigen sich bei der Berechnung der Resultate; z. B. vergleicht WINKLER an einer Stelle 0.1662 g Nickel mit 0.6079206 g Silber. Die geringe Menge des Nickels war in einer großen Platinschale niedergeschlagen worden, und sicherlich konnte das Gewicht nicht genauer als auf 0.1 mg bestimmt werden; es sind daher mindestens 3 Dezimalen des angeführten Silbergewichtes überflüssig, sogar wenn eine Titerflüssigkeit hätte dargestellt werden können mit einem Fehler von nur 1:6000000. Es ist vielleicht auch gut, zu bemerken, daß die schließlichen Resultate, die beim Kobalt von 59.5996—59.7480 (O=15.96) schwanken, mit 4 Dezimalen angegeben sind.

Während eine Revision dieser Arbeit notwendig ist, um zu erklären, weshalb die Resultate zu hoch ausgefallen sind, sollte man keine zu scharfe Kritik üben, da WINKLER in einer ganz kürzlich erschienenen Mitteilung² sowohl sie als auch eine spätere Untersuchung über Kobalt³ selbst verwirft. In dieser neuen Arbeit spricht er die Ansicht aus, daß eine Reihe von Bestimmungen, die nach einer sehr scharfsinnigen Methode nach manchen fruchtlosen Versuchen in anderer Richtung im Jahre 1894 ausgeführt waren, Zutrauen verdienen. Wir müssen an diese letzte Arbeit also mit großer Sorgfalt herantreten.⁴

Augenscheinlich sind manche Umstände, die die ältere Untersuchung unzuverlässig machen, aus der neueren Arbeit eliminiert. Das

¹ *Proc. Amer. Acad.* 26, 34; 29, 67.

² *Z. anorg. Chem.* (1898) 17, 236.

³ *Z. anorg. Chem.* 4, 462.

⁴ 1894 (1895) WINKLER *Z. anorg. Chem.* 8, 1, 291 Ni=58.85. Man muß im Auge behalten, daß WINKLER stets die Zahlen auf O=15.96 bezieht. Seine Werte sind alle auf die neuere Einheit (O=16.000) umgerechnet worden.

erhitzt; die Löslichkeit des Silberchlorids kommt nicht mehr in Frage. Andererseits ist leider die Anwendung volumetrischer Methoden und der Zahlenmißbrauch beibehalten und außerdem kommen aber Fehlerquellen hinzu, die nicht in der älteren Arbeit vorhanden waren. Die geistreich durchdachte Methode war folgende: Reines Jod wirkte auf reines Nickel ein, und der Jodüberschuß wurde mit Natriumthiosulfat zurückgemessen. Viele Lehrbücher der Titrieranalyse bezeichnen die Jodometrie als eine der genauesten titrimetrischen Methoden, einfach deswegen, weil der Endpunkt sehr scharf zu erkennen ist. In Wirklichkeit aber wird sie wegen der Unbeständigkeit der dazu benutzten Lösungen für sehr genaue Arbeiten selbst unter den besten Verhältnissen nicht brauchbar sein. Wenn das Jod 24 Stunden nach dem Abwägen und vor der Titration in Lösung bleiben muß, und wenn diese Verhältnisse noch komplizierter werden durch die Gegenwart eines Metalles, das unter Mitwirkung der Luft in geringem Maße sogar auf reines Wasser einwirken kann, so kann man kaum behaupten, daß sehr günstige Bedingungen vorliegen. Man ist in der That überrascht, daß WINKLER's Resultate so nahe an die ZIMMERMANN'schen herankommen, wie dies wirklich der Fall ist, und diese Übereinstimmung ist ein Beweis für die große Geschicklichkeit, mit der WINKLER arbeitete. Kurz gesagt, vom Standpunkt der gewöhnlichen analytischen Arbeit ist WINKLER's letzte Untersuchung bewundernswert, während sie vom Standpunkt der Atomgewichtsbestimmung aus gesehen als nicht zulässig erscheinen kann. Um WINKLER nicht zu nahe zu treten, muß noch hinzugefügt werden, daß er selbst diese Sache so auffaßt.¹ Man braucht nicht bei den möglichen Ungenauigkeiten zu bleiben; denn WINKLER selbst hat die nötigen Daten herbeigeschafft, um den Fehler seiner Methode abschätzen zu können. In einer kurzen Arbeit benutzt er die gleiche Methode zur Atomgewichtsbestimmung des Eisens, und er fand hierfür die Zahl 56.174, wenn $O = 16.000$.²

Nun kann nach den ziemlich sicheren Arbeiten von BERZELIUS, ERDMANN und MARCHAND, SVANBERG und NORLIN und MAUMENÉ das Atomgewicht des Eisens nicht weit von 56.02 entfernt liegen, und es giebt auch keinen Grund, der ernsthaft dagegen

¹ *Z. anorg. Chem.* 17, 239.

² *Z. anorg. Chem.* 8, 291.

sprache.¹ WINKLER's Methode für Eisen gab nun ein Resultat, welches 0.275%² zu hoch ist; man darf wohl daher schließen, daß der Fehler beim Nickel von ähnlicher Größenordnung ist. Für man eine entsprechende Rechnung aus, so kommt das korrigierte WINKLER'sche Resultat sehr nahe an die von ZIMMERMANN und uns gefundenen Werte heran.³

WINKLER's korrigierter Wert.	58.69.
ZIMMERMANN's	58.694.
RICHARDS und CUSHMAN's	58.706.

Mittel: 58.70.

Dieser Vergleich ist wegen der bestehenden geringen Unsicherheit in dem Atomgewicht des Eisens, sowie wegen der Möglichkeit, daß es sich etwas anders gegen Jod verhält, als das Nickel, nicht so bezeichnend, als er es zu sein scheint; jedenfalls aber spricht er nicht gegen unseren Wert für das Atomgewicht des Nickels. Es ist von Interesse, zu konstatieren, daß CLARKE's mathematische Methode nach der er unter den älteren Werten wählte, zu der Zahl 58.70 führte.

WINKLER's sechste und letzte Arbeit über diesen Gegenstand erschien erst im letzten Sommer, als die in der vorliegenden Mitteilung beschriebene Untersuchung bereits beendet war.⁴ Er macht in jener Publikation freundlichst auf einige mögliche Fehlerquellen und Lücken unserer früheren Arbeit aufmerksam. In einer folgenden Mitteilung über Kobalt wird es klar werden, daß wir diese Einwendungen beachtet und ohne Wichtigkeit gefunden haben.

¹ CLARKE's „Neuberechnung“, S. 289. Das Atomgewicht des Eisens wird jetzt in diesem Laboratorium weiter studiert.

² Es ist möglich, daß ein geringer Bruchteil dieses Fehlers darauf zurückzuführen ist, daß die Reduktion auf den leeren Raum, die den schließlichen Wert um etwa 0.01% beeinflusst, nicht vorgenommen ist. Vielleicht ist diese Korrektur angebracht, jedenfalls findet man keine Andeutung darüber.

³ Herr BAXTER lenkte zuerst unsere Aufmerksamkeit auf diese Übereinstimmung.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 17, 236.

Cambridge, Mass., 22. Oktober 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1899.

Referate 1899.

Das Messen kleiner Gasdrucke, von C. F. BRUSH. (*Am. Assoc. for the Advancement of Sc.*, 12. August 1897. Separatabdruck. 9 Seiten und eine Fig.-Tafel.)

Die Übertragung strahlender Wärme durch Gase bei verschiedenen Drucken, von C. F. BRUSH. (*Am. Assoc. for the Advancement of Sc.*, 10. August 1897. Separatabdruck. 11 Seiten und 10 Fig.-Tafeln.)

Über das Drehungsvermögen aktiver Elektrolyte in verdünnten, wässerigen Lösungen, von E. RUMBACH. (*Z. phys. Chem.* 28, 251—256.)

Beiträge zur Kenntniss der Volumen- und Dichtigkeitsänderungen der Flüssigkeiten bei der Absorption von Gasen, von E. ALMÉN. (*Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar* [Stockholm 1898], 735—759.)

Der Absorptions-Dilatationskoeffizient für verschiedene Gase und verschiedene Lösungsmittel wird bestimmt. Der Absorptions-Dilatationskoeffizient ist, nach K. ÅNGSTRÖM, die durch eine Volumeneinheit Gas bei 0° und 760 mm Druck verursachte Volumenzunahme. Untersuchte Gase: NH_3 , SO_2 , CH_4 , N_2 , CO_2 ; verwendete Lösungsmittel: Wasser, Äthylalkohol, Äther, Mischungen von Alkohol und Wasser. Verf. berechnet auch den „Absorptions-Dilatationskoeffizient“ für gelöste Salze, unter der Voraussetzung, daß das Salz vor der Auflösung als Gas von leicht zu berechnendem Volumen vorhanden wäre und zeigt, daß man Zahlen von derselben Größenordnung wie für Gase erhält. Palmaer.

Über die Ursache des Zurückhaltens und Wiederabgebens von durch Metalloxyde occludierten Gasen, von Th. W. RICHARDS. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences* 33, 399—426 [1898] Separatabdruck.)

Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. Dampfdrucke und kritische Drucke von Gemengen, von J. P. KUENEN und W. G. ROBSON. (*Z. phys. Chem.* 28, 342—365.)

Siedepunktskurven, von E. F. THAYER. (*The Journ. of Physical Chem.* 3, 36—40.)

Die Arbeit behandelt die Siedepunktskurven einiger Flüssigkeitsgemische (Chloroform-Alkohol; Chloroform-Aceton; Benzol-Alkohol) — Be-
Z. anorg. Chem. XX.

ziehungen, über welche erfahrungsgemäß immer noch viel Unklarheit herrscht, obwohl sie von großer praktischer Wichtigkeit und schon genügend durchgearbeitet sind. *F. W. Kuster.*

Über das Wesen des osmotischen Druckes, von F. BARNWATER. (*phys. Chem.* 28, 115—144.)

Experimentalbeitrag zur Theorie des osmotischen Druckes, von I. SCHREBER. (*Z. phys. Chem.* 28, 79—95.)

Über den osmotischen Druck einiger ätherischer Lösungen und ihre Beziehung zum BOYLE-VANT HOFF'schen Gesetz, von H. M. GOUDA und G. K. BURGERS. (*Z. phys. Chem.* 28, 99—114.)

Die sehr sorgfältig durchgeführte Arbeit führte zu dem interessanten und wertvollen Resultate, daß sich Naphtalin, Benzophenon und Diphenylamin in ätherischer Lösung wie leicht kondensierbare Gase verhalten. Azobenzol hingegen verhält sich wie ein Normalgas. *F. W. Kuster.*

Die natürlichen Färbungen der Mineralien, von K. v. KRAATZ-KOSCHUL und L. WÖHLER. (*Tschermaks Mitt.* 18, 304—333.)

Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten, von R. SCHENK. (*Z. phys. Chem.* 28, 280—288.)

Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriterien für racemische Verbindungen, pseudoracemische Mischkrystalle und inaktive Komplexe, von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 82, 537—541.)

Über die deutliche Analogie zwischen den Eigenschaften von Hydrat und reinem Wasser, von BOGORODZKY. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 338.)

Über die Zusammenwirkung des festen Glycerins mit Schnee, von FLAWITZKY. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 339.)

Es wurden bei der Mischung die niedrigsten Temperaturen erhalten, wenn die Zusammensetzung des Gemisches 61 %, 61.16 % und 63 % Glycerin entsprach; daraus schließt der Verf., daß Glycerin eine Verbindung mit Wasser $C_3H_5O_3 \cdot 3H_2O$ (63.03 % $C_3H_5O_3$) bildet (!).

B. Kuriloff

Eine Methode, die spezifische Wärme der Lösungen zu bestimmen, von D. KONOWALOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 353—355.) — **Über die Bestimmung der spezifischen Wärme der Salzlösungen nach Methode von D. KONOWALOFF**, von E. BYRON. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 355—66.)

Man bestimmt zuerst im Wasserkalorimeter die Wärmetönung bei der Mischung von Schwefelsäure mit Wasser. Es wurde dann dasselbe Verfahren wiederholt, wenn man anstatt Wasser ins Kalorimeter eine untersuchende Lösung nimmt. Für die Mischung der Schwefelsäure mit Wasser wurde eine passende (und nach Meinung des Ref. sehr zweckmäßige) Vorrichtung konstruiert.

Es sind folgende Zahlen für die spezinsche Wärme erh

$KCl \cdot nH_2O$	C	Mittler. Fe
$n = 200$ Tempdiff.	0.9736	0.0006
400	0.9853	0.0004
800	0.9931	0.0003
1600	0.9964	0.0005
$NaCl \cdot nH_2O$		
200	0.9798	0.0005
400	0.9887	0.0005
800	0.9937	0.0003
$KNO_3 \cdot nH_2O$		
200	0.9967	0.0010
400	0.9837	0.0006
800	0.9913	0.0006
$NaNO_3 \cdot nH_2O$		
200	0.9753	0.0004
400	0.9869	0.0006
800	0.9928	0.0004
1600	0.9957	0.0004

E

Tafel der Atomgewichte, von TH. W. RICHARDS. (*Proc. of Arts and Sciences* 33, 293—302 [1898] Separatabdruck)

Die in der Tafel aufgeführten Atomgewichte sind sauerstoff gleich 16 bezogen.

F. 1

Über eine einfache Beziehung, die das Molekulargewicht
keiten als Funktionen ihrer Dichten und ihrer kriti-
stanten ausdrückt, von D. BERTHELOT. (*Compt. rend.* 128,

Wie schon viele andere Autoren vor ihm, kommt der V
Schluß, daß die große Mehrzahl der Substanzen im gasfö
flüssigen Zustande identische Moleküle haben.

F. 1

Über Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz für Bromsil-
von K. SCHWARZSCHILD. (*Phot. Corr.* 1899, 109—112.)

Es waren schon mehrfach Abweichungen von dem BUNSEN-
Gesetz gefunden worden, das von anderer Seite (durch A. SCH
auch wieder bestätigt worden war. Bei Sternphotographien mit Sc
schen Bromsilbergelatine-Platten war der Verf. zu dem Schlusse
Lichtquellen verschiedener Intensität J ergeben bei verzeh
positionszeiten A dieselbe Schwärzung, wenn die Produkte J
sind. Dieser Satz fand nun seine Bestätigung, als Benzinfl
verschiedenem Abstände mit Hilfe derselben Platten photograph
ein augenscheinlich sehr beachtenswertes Ergebnis.

F. 1

Die Silberkeimtheorie des latenten Bildes, von R. ABEGG.
wissensch. Photogr. 1, 15—19.)

Zahlreiche Versuche von EDER, ABNEY u. a. haben erwies

4

Silberkeimen gebunden ist; es liegt somit nahe anzunehmen, daß diese Silberkeime bereits durch das Licht gebildet werden, statt erst durch den Entwickler, wie dies die Subhaloïdtheorie thun muß. Eine sehr zu Gunsten der Silberkeimtheorie sprechende Thatsache hat Verf. aufgefunden: Durch Baden exponierter Platten in verdünnter Salpetersäure verschwindet der entwickelbare Lichteindruck nahezu vollständig. Die Entwickelbarkeit einer direkt nach der Exposition ausfixierten Platte steht mit der Silberkeimtheorie in bestem Einklang. Der Reifungsprozeß der Gelatineplatten, welcher die Lichtempfindlichkeit der Emulsion bedeutend erhöht, erklärt sich durch die Bildung von Silberkeimen infolge einer Reduktionswirkung der Gelatine; bei Kollodiumemulsionen ist eine Reifungserscheinung nicht bekannt.

Schaum.

Das Dissoziationsvermögen von Lösungsmitteln, von L. KAHLBERG und A. T. LINCOLN. (*The Journ. of Physical Chem.* **3**, 12—35.)

Über das Verhältnis der Spannung, des elektrischen Stromes und der Stärke der Strahlung der Spektren reiner Gase in Vakuumröhren, von E. S. FERRY. (*Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar* [Stockholm 1898] 189—198.)

Palmaer.

Über die Leitfähigkeit der Lösungen von Ammoniumnitrat in Ammoniak, von SCHRÖDER. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **30**, 333—334.)

Der Verf. giebt folgende Werte für die Leitfähigkeit der „DIVER'schen“ Flüssigkeit bei den verschiedenen Konzentrationen:

t	$\% \text{ NH}_4\text{NO}_3$	Spez. Gew.	v	μ
18°	12.25	0.6971	936.8	110.6
17.8°	18.75	0.7285	587.0	100.8
17.8°	26.20	0.7865	388.8	83.17

B. Kuriloff.

Chemischer Nachweis der Konzentrationsänderungen bei Tropfelektroden, von W. PALMAER. (*Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar* [Stockholm 1898] 761—789; *Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 257 bis 279 [1899].)

Verf. hat früher (*Bihang till Svenska Vet. Akad. Handl.* Bd. **23**, Abteilung II [Stockholm 1898]; *Zeitschr. phys. Chem.* **25**, 265 [1898]) auf elektrometrischem Wege nachgewiesen, daß bei den sogen. Tropfelektroden in der Nähe der Stelle, wo die Tröpfchen gebildet werden, die Lösung an Quecksilbersalz während des Tropfens ärmer, in der Nähe der unteren betropften Oberfläche aber reicher wird, wenn die Konzentration nicht gar zu gering ist, was eine Bestätigung der NERNST'schen Theorie der Tropfelektroden bedeutete. Bei diesen Versuchen wurde eine $\frac{1}{10}$ gesättigte wässrige Lösung von Kalomel verwendet. Die Resultate der neuen Versuche werden folgendermaßen zusammengefaßt: 1. Durch rein chemische Mittel sind die von NERNST vorhergesagten Konzentrationsveränderungen bei Tropfelektroden nachgewiesen worden. Es ist dies er-

sicht worden durch Anwendung eines Strahlrohres, das 102 Quecksilberstrahlen statt eines giebt und durch Auspressen des Quecksilbers unter einem Drucke von 5 Atm. Hierbei treten in 0.0005 normaler Merkur-
nitratlösung bedeutende Konzentrationsänderungen auf, die mittels H_2S und Indigo bestimmt werden können. 2. Hierdurch ist auch zum ersten Mal durch rein chemische Mittel das Übertreten von Ionen bei Berührung eines Metalles mit einem Elektrolyten ohne Schließung eines äußeren Stromkreises nachgewiesen worden. 3. Die Versuche eignen sich dazu, bei der Vorlesung nicht nur die Wirkungsart der Tropfelektroden zu demonstrieren, sondern auch die NERNST'sche Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes im allgemeinen, deren einfache und direkte Konsequenz diese Konzentrationsänderungen darstellen. 4. Während einer Vorlesung können, mit Hilfe der hier beschriebenen Methode, jedoch nur die Änderungen der Hg-Konzentrationen nachgewiesen werden, während für die Bestimmung des Nitratgehaltes eine ziemlich umständliche Analyse erforderlich ist. 5. Die benutzten analytischen Methoden dürften, nachdem die Zusammensetzung der verwendeten Quecksilberlösungen möglichst genau ermittelt worden ist, dazu dienen können, die Frage zu lösen, wie sich die prozentischen Änderungen der Hg- und NO_3 -Konzentrationen genau verhalten und dadurch zur Kenntnis der Konstitution verdünnter Quecksilberlösungen beitragen. 6. Die bisher beschriebenen Versuche liefern keinen entscheidenden Beweis gegen die WARBURG'sche Theorie der elektrokapillaren Phänomene.

Palmaer.

Über Tropfelektroden, von G. MEYER. (*Wied. Ann.* 67, 433—438.)

Die Kontaktpotentiale zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen und die Dissoziation geschmolzener Salze, von C. M. C. GORDON. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 302—312.)

Messungen an Konzentrationsketten mit Silberelektroden in geschmolzenen Gemischen der Nitrats des Silbers, Kaliums und Natriums ergaben, daß Silbernitrat schon bei 236° sehr weitgehend ionisiert ist, nämlich zu 0.69 % in 50 %iger Lösung und zu 50 % in 100 %iger Lösung. Dies sind in der That überraschend hohe Werte, die mit der guten Leitfähigkeit geschmolzener Salze in Übereinstimmung sind.

F. W. Küster.

Einige elektrochemische und thermochemische Beziehungen von Zink- und Kadmiumamalgamen, von TH. W. RICHARDS und G. N. LEWIS. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences* 34, 87—99 [1898]. Separat-
abdruck.)

Ein Beitrag zur Theorie der aus Blei und Bleisuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt bestehenden galvanischen Kombinationen, die gewöhnlich Akkumulatoren genannt werden, von JOHN G. A. RHODIN. (*Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar* [Stockholm 1898] 397—403.)

Palmaer.

den Reaktionen gleich viel Stoff produzieren, was durch die Gleichsetzung der beiden Glieder dargestellt wird.“

Es handelt sich also um eine sehr wichtige Änderung eines Grundgesetzes der Chemie, des Massenwirkungsgesetzes. Es soll heißen: die bei einer chemischen Reaktion pro Zeiteinheit umgesetzte Menge ist proportional dem osmotischen Druck jeder reagierenden Molekülart. Es wird daher der Name Druckwirkungsgesetz vorgeschlagen.

Verf. bemerkt zuerst, daß VAN'T HOFF (*Zeitschr. phys. Chem.* 1, 500) beim Ableiten des Gesetzes der Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe der halbdurchlässigen Wände in der That zu demselben Resultat gelangte, weil aber der osmotische Druck der Konzentration proportional ist, daraus das Massenwirkungsgesetz ableitete.

Verf. begründet das Druckwirkungsgesetz in zwei Wegen, wovon der eine kurz wiedergegeben werden mag. Der osmotische Druck ist ja nach der kinetischen Anschauung proportional der Zahl der Stöße in der Zeiteinheit gegen die Wand, die die Zuckerlösung begrenzt, um am obigen Beispiel festzuhalten. Dann wird auch die Zahl der Zusammenstöße zwischen (aktiven) Rohrzuckermolekülen und Wasserstoffionen in der Lösung proportional dem osmotischen Druck werden, und folglich auch die Reaktionsgeschwindigkeit.

Verf. diskutiert die Resultate der Messungen vieler Reaktionsgeschwindigkeiten, welche von dem Massenwirkungsgesetze abwichen und zeigt, daß mehrere, namentlich die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Fremdkörpern, wahrscheinlich vom neuen Gesichtspunkte erklärt werden können. Die Abweichungen der starken Elektrolyte vom OSTWALD'schen Gesetz lassen sich aber dennoch nicht erklären. Ein kurzes Referat dieser interessanten Auseinandersetzungen ist nicht möglich.

Verf. weist zuletzt die Einwendungen COHEN's und VAN LAAR's gegen die Formel für den Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}$ zurück. COHEN (*Zeitschr. phys. Chem.* 25, 43 [1898]) bezweifelt die Richtigkeit dieser Formel, weil der nach derselben berechnete Dissoziationsgrad für Wasser oder Wasser-Alkohol-Gemische nicht mit dem aus Inversionsversuchen berechneten übereinstimmt. „Man könnte ebenso gut schließen, daß, nachdem bei einer Temperaturerhöhung von 5° die Inversionsgeschwindigkeit verdoppelt wird, auch der Dissoziationsgrad der benutzten Säurelösung bei der nämlichen Temperaturerhöhung auf das Doppelte stiege“ u. s. w. (COHEN scheint übrigens selbst später seine Äußerung zurückgenommen zu haben — *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 153 [1898]. — Ref.)

Palmaer.

Über die Geschwindigkeit elektrischer Reaktionen, von E. COHEN. (*Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam*, aus: *Proceedings of the Meeting of Saturday February 25th* [1899] 334—338. Separatabdruck.)

Titriert man in Salzsäure gelöstes Eisen nach der Methode von MARGUERITE mit Permanganat, so erhält man, wie LÖWENTHAL und LENSSSEN gefunden haben, keine übereinstimmenden Werte; doch werden dieselben konstant, wenn man Schwefelsäure anstatt Salzsäure verwendet. Bei der Anwendung von Salzsäure wird nämlich Chlor entwickelt, ein Teil des Permanganats also zur Oxydation des Chlorwasserstoffes verbraucht. Nach 2—3 mal wiederholter Titration werden aber die für gleiche Eisensmengen verbrauchten Permanganatmengen konstant, wenn jedesmal die neue Probe zu der austitrierten hinzugefügt wird. Diese Angabe wurde von FRESENIUS bestätigt, eine Erklärung der Erscheinung hat derselbe jedoch nicht versucht. KESSLER und — unabhängig von diesem — CL. ZIMMERMANN fanden, daß Mangansalze der Chlorentwicklung entgegenwirken; damit ist auch die von LÖWENTHAL und LENSSSEN beobachtete Erscheinung erklärt, weil bei diesem Verfahren Mangansalze gebildet werden. KESSLER hat bereits hervorgehoben, daß die Reaktion von Permanganat auf Chlorwasserstoff durch die Gegenwart von Eisensalzen eingeleitet wird, denn bei Abwesenheit von Eisensalzen wirkt Permanganat nur wenig auf Salzsäure ein. OSTWALD hat die Wirkung des Eisensalzes als eine katalytische aufgefaßt.

In der theoretisch wie experimentell sehr ausführlichen Abhandlung sucht Verf. zunächst festzustellen, ob das ursprünglich vorhandene Ferrisalz oder das bei der Reaktion gebildete Ferrisalz den Vorgang beschleunigt. Es ergab sich, daß Ferrisalz katalytisch wirkt; die durch dasselbe verursachte Katalyse kommt aber für die bei der Analyse beobachtete Oxydation des Chlorwasserstoffes nicht in Betracht, da während der kurzen, einer Analysendauer entsprechenden Zeit meßbare Mengen von Chlorwasserstoff durch Permanganat auch bei Gegenwart von Eisenchlorid nicht zersetzt werden. Weitere Versuche zeigten, daß die Chloride der Metalle Pt^{IV} , Cr^{III} , Cd^{II} , Au^{III} die besprochene Reaktion katalytisch beeinflussen, und zwar findet besonders starke Wirkung bei der Anwesenheit von Cadmiumchlorid, sowie von Chromchlorid statt. Zusatz von Mangansalzen wirkt dagegen infolge Umsetzung derselben mit Permanganat zu Mangansuperoxydsalz verzögernd. Schwefelsäure und Sulfate haben ebenfalls einen hemmenden Einfluß auf die Reaktion; Chloride wirken jedoch meist beschleunigend, besonders stark Baryumchlorid, was Verf. auf intermediäre Bildung von Barymsuperoxyd zurückführt.

Den beschleunigenden Einfluß der Chloride von Pt , Cr , Cd , Au deutet Verf. durch die Annahme, daß die komplexen Chlorwasserstoffsäuren dieser Metalle, welche sich bei Gegenwart von Salzsäure bilden, von Permanganat leichter unter Chlorentwicklung (und Rückbildung des Chlorids) angegriffen werden, als Chlorwasserstoff; es handelt sich also um keine eigent-

nische Katalyse; zwar ist der katalytisch wirkende Stoff nach der Reaktion unverändert vorhanden, derselbe hat aber nicht zwischen Permanganat und Salzsäure beschleunigt, sondern die gleichen Endprodukten führende Nebenreaktion den Umsatz. Einen Beweis für diese Auffassung erbringt Verf. durch die Tatsache, daß die Zersetzungsspannungen der komplexen Chlorwasserstoffe von Pt und Au unterhalb derjenigen des Chlorwasserstoffes selbst liegen müssen, gemäß müssen diese Säuren auch leichter von Permanganat oxydiert werden als Salzsäure. Das Analoge liefs sich bei Cadmiumchlorid nicht mit Sicherheit zeigen, wohl aber ist die Existenz einer Cadmiumchlorwasserstoffsäure durch BERTHELOT festgestellt und wurde aufs neue durch die Untersuchungen von Cadmiumchlorid in Salzsäure bewiesen. Eine einer Chromchlorwasserstoffsäure hat RECOURA festgestellt. Die der Ferrosalze erklärt Verf. analog durch die Annahme der leichteren Oxydierbarkeit einer Ferrochlorwasserstoffsäure.

Da es sich, wie schon hervorgehoben wurde, bei den Vorgängen um keine echte Katalyse, d. h. Beschleunigung einer Reaktion durch Anwesenheit eines fremden Stoffes handelt, eine Vermehrung des Umsatzes infolge einer durch diesen hervorgerufenen Nebenreaktion, so schlägt Verf. für solche Reaktionen die Bezeichnung „Pseudokatalyse“ vor.

Herrn F. W. KÜSTER'S Bemerkungen über die Krysgeschwindigkeit, von G. TAMMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 2

Über die Inversionsgeschwindigkeit in Alkoholwassergemischten Lösungen, E. COHEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 145—153.)

Es liefsen sich konstant bleibende Einflüsse des Mediums feststellen.
F. V.

Umkehrbare Reaktionen, von J. WADDELL. (*The Journ. of Chem. Phys.* 3, 41—45.)

Über die Benutzung von Umwandlungstemperaturen in Systemen als Fixpunkte in der Thermometrie, von TH. VAN DER WOUDE und J. B. CHURCHILL. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences* 34, 277—280 [1899]; Separatabdruck und *Zeitschr. phys. Chem.* 313—316.)

Über den Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffes unter veränderlichem Druck, von J. DEWAR. (*Proc. Royal Soc. London* 64, 22)

Die Versuche führten noch zu keinem einwandfreien Resultat.
F. W.

Der Siedepunkt von flüssigem Wasserstoff, bestimmt mit Hilfe von Rhodium-Platin-Widerstandsthermometern, von J. DEWAR. (*Chem. Soc.* 15, 70—71.)

Der Verf. erhielt als Siedepunkt des Wasserstoffes 273,15 Grad Celsius (unter Zählung, gleich -246°). Ein Platinwiderstandsthermo-

standstemperaturkurve bei letzterem Metall nicht geradlinig verläuft.

F. W. Küster.

Anwendung von flüssigem Wasserstoff zur Darstellung von hohen Vakuis nebst deren spektroskopischer Untersuchung, von J. DEWAR. (*Proc. Royal Soc. London* 64, 231—238.)

Über die Molekulargröße des flüssigen Wasserstoffes, von W. VAUBEL. (*Journ. pr. Chem.* [2] 59, 246—247.)

Veränderte Formen von Apparaten zur Bestimmung von Halogenen und Ammoniak, von F. W. CHATHAWAY und K. J. P. ORTON. (*Chem. News* 79, 85—86.)

Zersetzbarkeit der Alkali enthaltenden Lösungen der unterchlorigen Säure, von J. THOMSEN. (*Journ. pr. Chem.* [2] 59, 244—246.)

Existiert Jod in der Luft? von A. GAUTIER. (*Compt. rend.* 128, 643—649.)

Über die Vertretbarkeit von Sauerstoff, bezw. Hydroxylgruppen durch Fluor in den Alkalisalzen einiger Metalloid- und Metallsäuren, von R. F. WEINLAND. (*Habilitationsschrift* [München 1899]. 68 Seiten.)

Über die vermeintliche Aktivierung des Luftsauerstoffes durch Bestrahlung, von G. BREDIG und H. PEMSEL. (*Phot. Arch.* 1, 33—42.)

Wenn Sauerstoff unter dem Einfluss von Lichtstrahlen energischer oxydierend wirkt, als sonst, so ist nach den Versuchen der Verf. der Grund hierfür nicht eine Wirkung des Lichtes auf den Sauerstoff, sondern auf den zu oxydierenden Körper.

F. W. Küster.

Eine intensive Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd, von E. S. BARRALET. (*Chem. News* 79, 136.)

Über einige Eigenschaften des flüssigen Schwefeldioxyds, von A. LANGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1899], 275—277.)

Über die Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff, von D. KONOWALOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 371—374.)

Über das fünfwertige asymmetrische Stickstoffatom, von E. WEDEKIND. I. Die Raumerfüllung; (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 511 bis 516.) II. Fälle inaktiver Stereoisomerie; (daselbst 32, 517—529.)

Über die direkte Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure in flüssigen Medien, von E. DEMOUSSY. (*Compt. rend.* 128, 566—569.)

Die Bestimmung von Nitriten und Nitraten durch Ferrochlorid, von A. W. BLYTH. (*Proc. Chem. Soc.* 15, 50.)

Der Verf. wendet ein 770 mm hohes Gasentbindungsrohr mit Quecksilberventil an — eine vielleicht ganz zweckmäßige Neuerung.

F. W. Küster.

Hyponitrite, Eigenschaften und Darstellung mit Kalium oder Natrium, von E. DIVERS. (*Journ. Chem. Soc. London* 75, 95—125.)

Die Darstellung des reinen Argons und einige seiner Eigenschaften. (Zeitschr. phys. Chem. 28, 241—250.)

Zur Kenntnis des Hydroxylamins, von F. RASCHIG. (Ber. d. Ges. 32, 394.)

TANATAR hat vor kurzem (Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 24) daß Hydroxylamin schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydieren. In früheren Versuchen des Verf. handelt es sich hier um keinen Oxydationsvorgang, vielmehr bildet sich Sulfaminsäure $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, und Krystalle, welche TANATAR als Ammonsulfat angesehen hat, ebenfalls Sulfaminsäure selbst gewesen, oder, falls sie wirklich Ammonsulfat waren, erst sekundär aus Sulfaminsäure durch Spaltung und Wiederaufnahme entstanden.

Notiz über die Konstitution des Hydroxylamins, von J. RASCHIG. (Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 507—508.)

Über das Verhalten des Phosphors gegen wässerig-alkoholische Lösungen von Salzen, von A. MICHAELIS und M. FITSCH. (Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 337—339.)

Übergießt man fein verteilten weißen Phosphor mit einer Mischung von 1 Vol. 10% iger Natronlauge und 2 Vol. Alkohol, so löst sich der Phosphor mit dunkelroter Farbe auf. Nach Zusatz von Salzen fällt ein grünlich-gelber Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen ein Phosphoroxyd P_4O_{10} ist. Das Phosphoroxyd ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in wässerig-alkoholischer Lösung mit dunkelroter Farbe. Diese Lösung ist nicht beständig, es entweicht bald Wasserstoff und Phosphorwasserstoff, und in der Lösung färbt sich bei diesem Vorgange entfärbt, ist dann unterphosphorige Säure entstanden.

Studien über Antimonpentasulfid, von O. KLENKER. (Journ. Chim. Phys. [2] 59, 150—194.)

Bestimmung des Kohlenoxyds, von A. GAUTIER. (Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 127, 487—488.)

Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Wasserstoffoxyden, von O. BOUDOUARD. (Bull. Soc. Chim. Paris 3, 269—274.)

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Ungarischen Akademie der Wissenschaften, von A. v. KALECSZINSKY. (10. Serie, 18, 238. Budapest 1899. Separatabzug.) Wesentlich Silikate.

Über einige Verbindungen von Titansäure mit Schwefelwasserstoff, von BLONDEL. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21, 262—264.)

Der Gebrauch von Titanverbindungen als Beizmittel und als Färbemittel, von J. BARNES. (Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 15—16.)

über die Oxalate der seltenen Erden, von B. BRAUNER. (*Journ. Chem. Soc. London* **73**, 951—985.)

Bestimmung von Borsäure, hauptsächlich durch physikalische Prozesse, von A. W. BLYTH. (*Proceedings Chem. Soc.* **15**, 51.)

Ausgewittertes Salz vom Ufer des Ruzsanda-Sees, von A. v. KALECSINSKY. (*Földtani Közlöny* **28**, 283—285. Separatabdruck.)

Die chemische Analyse der während der Vorarbeiten beim Brückenkopfe am Schwurplatze von Budapest ausgebrochenen artesischen Therme, von A. v. KALECSINSKY. (*Földtani Közlöny* **28**, 343—349. Separatabzug.)

Über die Phosphoreszenz des Strontiumsulfids, von J. R. MOURELO. (*Compt. rend.* **128**, 557—559.)

Die Konstitution des Ammoniummagnesiumphosphates, von F. A. GOOCH und M. AUSTIN. (*Am. Journ. Science Silliman* [4] **7**, 187—198.)

Die Autoren vermochten nicht mit Sicherheit zu entscheiden, worin die Unregelmäßigkeiten in der Zusammensetzung gewisser Ammoniummagnesiumphosphatniederschläge bestehen. Die diesbezüglichen Fragen könnten wohl, wie viele nahe verwandte, exakter gestellt und bearbeitet werden, wenn die einschlägigen Sätze der physikalischen Chemie zur Entscheidung herangezogen würden.

F. W. Küster.

Einwirkung von Wasser auf Zink und verzinktes Eisen, von H. E. DAVIES. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **18**, 102—105.)

Eine neue Methode zur Bestimmung des Zinks, von A. C. LANGMUIR. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 115—118.)

Trennung von Kupfer und Zink, von W. DEDERICH. (*Pharm. Ztg.* **44**, 198.)

Wenn man saure, Zink enthaltende Kupferlösungen mit Schwefelwasserstoff fällt, so ist der Niederschlag bekanntlich unter Umständen zinkhaltig. Der Verf. giebt nun an, daß das Mitfallen von Zink verhindert werde, wenn die Lösung 2—3% Salzsäure enthalte, daß aber bei einem größeren Säuregehalt Zink mit ausfalle. Dem Referenten ist dieses Resultat unverständlich, denn die Theorie läßt gerade das Gegenteil vorhersehen. Es wäre sehr lohnend, diese praktisch so wichtige und theoretisch interessante Frage von neuem zu bearbeiten, und zwar von Gesichtspunkten aus, welche die gegenwärtige Auffassung von der Konstitution der Salzlösungen an die Hand giebt.

F. W. Küster.

Über Verbindungen, die Metalle mit einander geben, von KURNAKOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **30**, 325—326.)

Es sind die Schmelztemperaturen für derartige „Verbindungen“ gegeben: NaCd_2 —395°, Na_3Pb —420°, Na_3Bi , etwa —130°. B. Kuriloff.

Über Lithiumbromomerkurit, von BURDAKOFF und KURNAKOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **30**, 324—325.)

Diese Verbindung entspricht der Zusammensetzung $\text{HgBr}_2(\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_3$

und ist durch die Einwirkung von HBr auf eine übersättigte Lösung von LiBr erhalten.

Über die Löslichkeit von Brom- und Chlorsilber in L. Natriumthiosulfat, von TH. W. RICHARDS und H. B. F. *Chem. Journ.* 21, 167—172.)

Über die Löslichkeit des Ammoniaks in wässerigen L. Silbernitrat, von D. KONOWALOFF. (*Journ. d. russ. phys.* 30, 267—271).

Es wurden von W. BEKETOFF die Dampftensionen von AgNO_3 nach der DOYER'schen Methode für die verschiedenen Lösungen bestimmt. Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Messungen. Die erste Spalte bedeutet die Menge von AgNO_3 auf 100 ccm, die zweite den Molekulargehalt von AgNO_3 im Liter, die dritte die Dampftension von Ammoniak und die vierte die Dampftension des AgNO_3 in Millimetern.

I.	II.	III.	IV.
0	0	1.449	82
0.149	0.00878	1.449	80
0.279	0.01689	1.449	80
0.5148	0.0308	1.449	79
1.193	0.0702	1.449	73
2.223	0.131	1.449	68
3.55	0.2089	1.449	58
5.03	0.296	1.449	49
7.295	0.429	1.449	33
14.447	0.849	3.15	82
37.257	2.192	6.194	107

Der Verf. hat mit folgenden Worten diese Resultate erklärt: „Wenn man von der Zahl der Mole Ammoniak doppelt soviel als Mole AgNO_3 in der Lösung sind, so findet man, daß die Löslichkeit dieselbe ist wie in Wasser besitzt, und für diesen Fall gilt das HENRY-DALTON'sche Gesetz,“ und er betrachtet dies als einen Beweis dafür, daß in der wässerigen Lösung $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ existiert.

Die maßanalytische Bestimmung des Wismuts durch ar. in alkalischer Lösung, von C. REICHARD. (*Zeitschr. anal. Chem.* 100—101.)

Chromtetroxydcyanalkalium, von O. F. WIEDE. (*Ber. deutsch. Chem. Ges.* 32, 378—387.)

Über das krystallisierte Wolfram, von L. A. HALLOPEAU. (*Chim. Paris* [3] 21, 266—267.)

Über das Wolframdisulfid, von E. DEFACQZ. (*Compt. rend. Acad. Sci. Paris* 609—611.)

Soc. Chim. Paris [3] 21, 267—269.)

Über die Doppelchloride und -bromide des Urans, von J. ALOY. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 264—266.)

Doppeljodate des Mangandioxyds, von A. BERG. (*Compt. rend.* 128, 673—676.)

Über den Einfluss einiger oxydierender Körper auf die Löslichkeit von Gold in Alkalicyaniden, von E. NOELTING und G. FOREL. (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse* 1899, 28—43.)

Über die komplexen Oxyde der seltenen Erden, von G. WYROUBOFF und A. VERNEUIL. (*Compt. rend.* 128, 501—503.)

Über die kondensierten Oxyde der seltenen Erden, von G. WYROUBOFF und A. VERNEUIL. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 118—143.)

Über einige Methoden zur Reindarstellung der Ceritmetalle, von C. v. SCHKEELE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 409—417.)

Zur Entdeckung des Germaniums, von CLEMENS WINKLER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 307—308.)

Verf. widerlegt die von der „*Österr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen*“ gebrachte und trotz des Verf. wiederholter Aufforderung nicht widerrufene Behauptung, daß TH. RICHTER der eigentliche Entdecker des Germaniums gewesen sei. *Schaum.*

Über Hydrate des Manganchlorürs, von KUSKETZOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 338.)

Der Verf. hat ein Hydrat $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit der Zersetzungstemperatur (?) — 2 beschrieben.

B. Kuriloff.

Revision des Atomgewichtes des Kobalts, II. Abhandlung: Bestimmung des Kobalts im Kobaltbromür, von TH. W. RICHARDS und G. P. BAXTER. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences* 34, 351—369. 1899. Separatabzug.)

Revision des Atomgewichtes des Nickels, II. Abhandlung: Bestimmung des Nickels im Nickelbromür, von TH. W. RICHARDS und A. S. CUSHMAN. (*Proc. of the Am. Ac. of Arts and Sciences*, 34, 327—348. 1899. Separatabzug.)

Über die Zusammensetzung der Osmiamate, von L. BRIZARD. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 170—172.)

Über die komplexen Palladiumsalze und Palladooxalate, von M. VÉZES. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 172—175.)

Über komplexe Platinsalze: Oxalate und Nitrite, von M. VÉZES. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 143—148.)

Bücherschau.

Lehrbuch der allgemeinen Chemie, von W. OSTWALD, II. Bandes.

2. Teil: Verwandschaftslehre, vierte Lieferung, Bogen 39—52, mit Fig. 71—152. (Leipzig, bei W. ENGELMANN; Preis Mk. 5.40.)

Die vorliegende Lieferung behandelt die Gleichgewichte zweiter Ordnung fast bis zum Schluss. Die nächste Lieferung soll die Gleichgewichte höherer Ordnung bringen und den 2. Teil des II. Bandes abschließen. Ein 3. Teil des II. Bandes (Gleichgewichte der Elektrolyte u. s. w.) wird dann noch folgen und das klassische Werk abschließen, von welchem leider nun schon lange der I. Band und des II. Bandes 1. Teil vergriffen und selbst für das doppelte Geld nicht zu haben sind. *F. W. Küster.*

Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis, von R. LÜPKE.

3. Auflage. XII u. 286 Seiten mit 77 Fig. und 28 Tabellen. (Berlin, bei J. Springer.)

Die neue Auflage dieses in seiner Art trefflichen Buches ist gegen die vorhergehende um 100 Seiten gewachsen. Der Verf. hat es in der bekannten, geschickten Weise verstanden, auch die allerneuesten Errungenschaften der Wissenschaft für sein Buch nutzbar zu machen. Namentlich haben die zahlreichen, ebenso lehrreichen, wie eleganten Vorlesungsversuche, denen das Buch in erster Linie seine Erfolge verdankte, wieder eine nicht unbeträchtliche und glücklich gewählte Vermehrung erfahren.

F. W. Küster.

The Elements of Physical Chemistry, by J. LIVINGSTON R. MORGAN.

299 Seiten. (New-York, JOHN WILEY and SONS.)

Der Verf. hat in hervorragend geschickter Weise die Aufgabe gelöst, in gedrängter Form die gegenwärtigen Lehren der physikalischen Chemie und deren noch zu wenig beachteten Einfluss auf die Nachbargebiete darzustellen.

F. W. Küster.

Über langsame Verbrennung, von G. BODLÄNDER. 104 Seiten. (Stuttgart, bei F. ENKE als 11. und 12. Heft des III. Bandes der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge; Preis Mk. 2.)

Die sehr lesenswerte Arbeit behandelt den Gegenstand in ausführlicher und fesselnder Weise. Nicht nur die sehr zahlreichen Thatsachen

Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen

Von

H. Behrens,

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit 3 Figuren im Text und 128 Figuren auf 16 Tafeln

Preis gebunden *N* 14.—.

Den großen Genuß und die Freude an fleißiger und gründlicher das vorliegende Buch gewährte, kann ich dem Verfasser nicht besser durch die Empfehlung seines Werkes an alle Fachgenossen, die sich der Metalle durch das Mikroskop unterrichten wollen. Ich darf größerer Freudigkeit thun, als der Verfasser auch dem praktischen Material volles und äußerst anregendes Material bietet. Er giebt in ernster Fülle von Thatsachen, die der Verfasser durch eigene Studien neu durch gewissenhaftes Nachprüfen der Funde anderer befestigte . . .

. . . Das Werk sei nicht nur allen Forschern auf diesem Gebiete allen Verwaltungen von Werkstätten zur Metallbearbeitung angelegen
Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten-

. . . Für jeden mit mikroskopischen und mikrochemischen Untertauen Naturforscher ist es eine nicht geringe Genugthuung, auch finden, daß man die Masse erst richtig kennt, wenn man ihre kleinsten Eigentümlichkeiten prüfte, um das Große aus dem Kleinen zu erklären; mit ganz besonderer Hochachtung Abschied von einer Schrift, welcher Weg einschlug, dessen Ausgang so Großes verheißt.

Welches Maß von Arbeit, welche Summe von Wissen das in dem vorliegenden Werk birgt, wieviel mühevollen Versuche nötig waren, um die Metalle und besonders ihre Legierungen bei den verschiedenen Mischungen in Bezug auf Schmied- und Streckbarkeit, Härte, Steifigkeit, Sprödigkeit, Schmelzbarkeit, Bruch, Guss, Feilen, Schleifen, Polieren u. s. w. u. s. w. maßen erschöpfend klarzulegen, brauchen wir kaum besonders zu betonen.
Der

H. Behrens hat mit diesen Arbeiten eine äußerst wichtige und neue Bahn der Forschung betreten, welche für die Lösung mancher technologischen in der Metallurgie und mancher praktischen Aufgaben in der Technik von Bedeutung werden könnte. Die dem Werke angeschlossenen, sehr gut Tafeln zeigen in den 128 Abbildungen die typischen Formen des mikroskopischen Aufbaues der metallischen Materie, wodurch die vom Autor entwickelte eine thatsächliche Begründung erfahren.
Zeitschr. f. Nahrungsm.-

. . . Wird noch in Rücksicht gezogen, daß bei den Metallen und Legierungen vielfach Bemerkungen über ihre Darstellung, das Verhalten zu und in der Hitze u. s. w. gemacht werden und namentlich beim Eisen häufig Seiten berührt sind, so muß obiges Werk als ein neues, eigentümliches technisch wichtiger Gegenstände enthaltendes anerkannt werden, und wird in Fachkreisen gebührende Würdigung finden.
Berg- u.

. . . Einen ganz besonderen Wert verleihen dem Werk die auf 16 Tafeln mit 128 Figuren. Ich glaube, daß auch gerade infolge dieser vielen Abbildungen das Buch den Interessenten sehr willkommen sein wird.

Dr. Heinr. König & Co.

Leipzig-Plagwitz

Chemische Fabrik

empfehlen als Specialität:

Chemisch reine organische und anorganische Präparate

und übernehmen auf Wunsch

die Darstellung neuer Präparate.

Complete Einrichtung ganzer Laboratorien.

Alleinige Vertreter für die Vereinigten Staaten:

Richards & Co. Limited, New York und Chicago.



Verlag von **Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 3.**

Im Juni 1899 beginnt zu erscheinen:

Lexikon

der

Kohlenstoff-Verbindungen

von

Dr. M. M. Richter.

Zweite Auflage der „Tabellen der Kohlenstoff-Verbindungen
deren empirischer Zusammenstellung geordnet“.

Ca. 35 Lieferungen im Format von „Beilstein“ zu je M. 1

Ausführlichen Prospekt bitte zu verlangen.

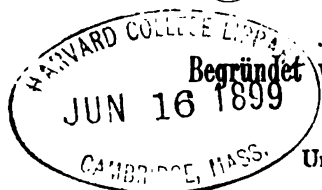


Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.



Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-
Göttingen, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS
ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover,
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,
A. WERNER-Zürich, CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**

in Zürich

in Clausthal.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss

*ausgegeben am 31. Mai 1899. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von
verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Heftes M. 3.50.*

Inhalt

Robert Funk, Über die Löslichkeit einiger Metallnitrats. Mit 1 Figur im Text.	407
Victor Hoeper, Über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxydgases. Mit 4 Figuren im Text	419
L. Marino, Über die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins	432
R. Abegg und G. Bodländer, Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik.	435
Titel und Inhalts-Verzeichnis für Band XX am Schlusse des Hefes. Das Autoren- und Sachregister wird laut früherer Mitteilung zusammen mit dem für Band XIX und XXI im Schlussheft des letzteren Bandes erscheinen	

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- F. A. Gooch und C. A. Peters, Die Titration von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Salzsäure. (10. Mai 1899.)
- R. J. Meyer, Über die Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in Halogensalzen. (11. Mai 1899.)
- John T. Norton, Die Bestimmung von Eisen durch Reduktion der Ferrverbindungen mit Natriumthiosulfat und Titration von Jod. (12. Mai 1899.)
- L. C. Jones, Über eine jodometrische Methode zur Bestimmung von Bor. (12. Mai 1899.)
- A. Werner, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVI (19. Mai 1899.)

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz in Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein größerer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern in deutscher Sprache einlaufen, wird in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen andern Abhandlungen erhalten die Herren Autoren auf Wunsch Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

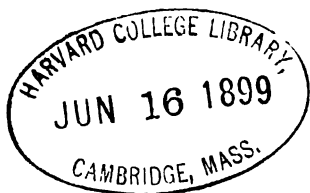
Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Str. 1

zu schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besondern diejenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittelung der Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreifach Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesagt werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Um eine möglichst vollständige und schnelle Berichterstattung zu erreichen, wird um gefl. Einsendung aller Bücher, Sonder-Abzüge, Dissertationen, Monographien u. s. w. aus dem Gebiete der anorganischen Chemie gleich nach Erscheinen unter der Adresse

Professor Dr. F. W. Küster, Clausthal, Bergakademie
ersucht.



Über die Löslichkeit einiger Metallnitra

Von

ROBERT FUNK.

Mit 1 Figur im Text.

Die Vergleichung der Löslichkeit verschiedener Salze würde wesentlich einfacher sein, wenn dieselben sämtlich freiem Zustande stabil wären; bekanntlich enthalten sie großen Teil Krystallwasser, welches die Löslichkeit beeinflusst. Die große Mannigfaltigkeit, welche sich in der Stöchiometrie des gebundenen Wassers zeigt, ist der Vergleichung besonders hinderlich. Bei den mangelhaften Kenntnissen, die wir über die Löslichkeit der Salzhydrate besitzen, ist es natürlich, dass man sie zunächst in Gruppen zusammenfasst, deren einzelne Glieder als zusammengehörig zu betrachten sind; zu dieser Gruppe gehört in erster Linie die stöchiometrische Veränderung im Gehalt des Krystallwassers. Das bekannteste Beispiel bilden die Vitriole, welche bereits in diesem Sinne, wenn auch nicht erschöpfend, von ETARD¹ bearbeitet sind; viele von ihnen krystallisieren mit 7 Mol. Wasser und sind einander analog; andere haben bei gewöhnlicher Temperatur einen geringeren Wassergehalt und werden erst bei tieferen Temperaturen, wo sie denselben bis auf 7 Mol. ergänzen, mit den Hydraten vergleichbar.

Die Metalle der Vitriolreihe oder die Zink-Eisengruppe zu weiteren Versuchen nach dieser Richtung auf. In der Einteilung soll von ihren Nitraten die Rede sein, welche leicht löslich sind, deren Löslichkeit aber bisher nicht untersucht worden ist.

¹ *Compt. rend.* 106, 206, 740.
Z. anorg. Chem. XX.

großen Überschusses an entwässertem Salz wurde kein Resultat erzielt. Dagegen zeigte es sich, daß die drei auch angewendeten geschmolzenen Gemische, von denen das erste 63.14 %, das zweite 65.67 % und das dritte 67.55 % Salz enthielt, bei langsamem Abkühlen Krystalle des Hexahydrats (Schmelzpunkt 90°) ausschieden, welche sich bei geringer Temperatursteigerung wieder auflösten. Es ist somit auch auf diese Weise nicht geglückt, ein definiertes wasserärmeres Hydrat zu erhalten.

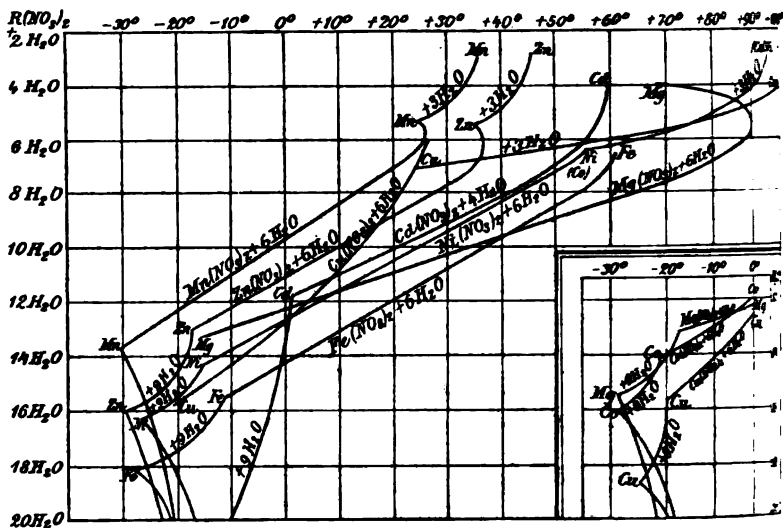
Bei den Bestimmungen der Löslichkeit des Hexahydrats $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde die Sättigung durch kräftiges 1—2 stündiges Erhitzen von ungesättigter Lösung mit einem Überschuss von feinem Salz erreicht; der Gehalt der gesättigten Lösung wurde durch Abdampfen und Glühen des erhaltenen Magnesiumnitrats bestimmt. Die gesättigten Lösungen enthielten:

Temperatur	Prozente der Lösung an $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	
		Gefunden	Interp.
− 18°	38.03	13.43	13.5
− 4.5°	39.50	12.68	12.5
0°	39.96	12.38	12.5
+ 18°	42.33	11.23	11.5
+ 40°	45.87	9.73	9.5
+ 80°	53.69	7.11	7.5
+ 90°	57.81	6.00 Schmpkt.	—

Die Kurve für die Löslichkeit des Magnesiumnitrats (s. Fig. 1) wächst beinahe geradlinig mit der Temperatur, bis sie bei 85° ab sich scharf nach oben krümmt und bei 90° (in Punkt) vertikal endigt. Zwischen − 18° und + 80° lassen sich die gesättigten Lösungen mit großer Annäherung ausdrücken durch die Formel $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + (12.269 - 0.06449 t) \text{H}_2\text{O}$; die so berechneten Werte sind den beobachteten an die Seite gestellt.

Weiter oben ist erwähnt worden, daß das geschmolzene Hexahydrat wasserfreies Salz aufzulösen vermag und beim Erhitzen dafür wiederum Krystalle des Hexahydrats abscheidet; hier also Lösungen des letzteren vor von einer noch größeren Konzentration, als sie dem geschmolzenen Hydrat entspricht, bei Temperaturen, bei welchen die ausgeschiedenen Krystalle sich

des Röhrens soeben wieder auflösen, sind die Lösungen als gesättigt zu betrachten.



Die obige Löslichkeitstabelle für das Hexahydrat bedarf als noch folgender Ergänzung:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $Mg(NO_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Mg(NO_3)_2$:
89°	63.14	4.81
77.5°	65.67	4.31
67°	67.55	3.95

Für ein ansehnliches Temperaturintervall lassen sich also zwei verschiedene gesättigte Lösungen des Hydrats herstellen, die eine mit Hilfe von Wasser, die andere mit Hilfe von wasserfreiem Salz.

Die Kurve, welche die letzteren Werte bezeichnet, erscheint als eine rückläufige Fortsetzung der gewöhnlichen Löslichkeitskurve mit welcher sie der der Schmelztemperatur entsprechende Punkt verbindet.

Derartige rückläufige Kurven sind neuerdings mehrfach festgestellt worden, zuerst mit Sicherheit von BAKHUIS ROOZBOOM¹ bei Hydraten des Eisenchlorids, selten jedoch für ein so großes Temperaturintervall. Meist wird dem rückläufigen Teil der Löslichkeitskurven sehr bald ein Ziel gesetzt, weil derselbe durch die Löslichkeitskurve des nächsten wasserärmeren Hydrats gekreuzt wird und

¹ Zeitschr. phys. Chem. 10, 477.

daher in seinem weiteren Verlauf labile Gleichgewichtszustände darstellen würde. Im vorliegenden Falle ist für die weite Verfolgung des rückläufigen Teiles der Kurve gerade der Umstand günstig, daß ein hypothetisches wasserärmeres Hydrat schwierig zu gewinnen ist. Der Endpunkt der Kurve würde der Temperatur entsprechen, bei welcher das wasserfreie Magnesiumnitrat sein Hydrat nicht mehr aufzulösen vermag. Die Versuche zur Weiterführung der Kurve scheitern jedoch an der Zersetzbarkeit des wasserfreien Nitrats.

Wie aus der Tabelle der Löslichkeitsbestimmungen ersichtlich, ist die Kurve für das Hexahydrat bis -18° herab verfolgt worden. Bei dieser Temperatur schied sich aus der klaren übersättigten Lösung beim Reiben mit einem Glasstabe stets das Hexahydrat aus; unterhalb dieser Temperatur aber bildete sich ein krystallinisches Pulver, dessen Löslichkeitsbestimmungen Werte ergaben, die nicht auf der Verlängerung der alten Kurve lagen, sondern der Kurve eines neuen wasserreicheren Hydrats angehörten.

Die Zusammensetzung dieses Hydrats ist nach der Analyse als $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ anzunehmen.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	
54.88 % H_2O	52.26 % H_2O	54.03 % H_2O

Daß der Wassergehalt höher gefunden worden ist, als dem Hydrat nach der Berechnung zukommt, erklärt sich daraus, daß die dem Salze anhaftende Mutterlauge durch Absaugen nicht völlig entfernt werden kann. Wie ich bei der Untersuchung des entsprechenden Nickelnitrats gefunden habe, wird man für die Menge der anhaftenden Mutterlauge ungefähr 10% in Anrechnung bringen. Es erniedrigt sich dann der gefundene Wassergehalt des Magnesiumnitrats auf 52.9%.

Die für die Löslichkeitsbestimmungen für dieses Hydrat notwendigen konstanten Bäder für niedrige Temperaturen bestanden aus Chlorcalcium-Kältemischungen in Glasgefäßen, die zunächst mit einem starken trockenen Filzmantel und dann weiter von einer Schicht Kochsalz-Kältemischung umgeben waren. Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Temperatur:	Mg(NO ₃) ₂ :	Mg(NO ₃) ₂ :
-23°	35.44	15.02
-20.5°	36.19	14.50
-18°	38.08	13.43

Die Kurve nimmt im Vergleich zu der Kurve des Hexahydrats einen steil abfallenden Verlauf. Der kryohydratische Punkt für das Hydrat liegt etwa bei -29° ; hier muß also die Kurve mit der Löslichkeitskurve von Eis in Magnesiumnitratlösungen zusammenstoßen.

Die Punkte dieser Gefrierpunktskurve wurden in der Weise ermittelt, daß Lösungen von bekanntem Gehalt durch Abkühlen und Rühren mit einem Glasstabe zur Eisausscheidung gebracht und nun bei vorsichtiger Erwärmung die Temperaturen beobachtet wurden, bei denen sich die letzten Anteile des Eises gerade wieder auflösten. Es wurden folgende Daten gefunden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an Mg(NO ₃) ₂ :	Mol. Wasser auf 1 Mol. Mg(NO ₃) ₂ :
-17°	25.92	23.56
-22°	29.13	20.05
-26°	32.60	17.04

II. Zinknitrat.

Das gewöhnliche Zinknitrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert bei Zimmertemperatur in Form von wasserhellen vierseitigen Säulen. Es schmilzt, wie bereits ORDWAY¹ gefunden hat, bei 36.4° und ist sehr zerfließlich. Erhitzt man das geschmolzene Salz längere Zeit auf 100° , so erhält man, wie beim Magnesiumnitrat, basisches Salz, ohne daß sich wasserärmeres neutrales Salz ausgeschieden hätte, ebenso entsteht, wie ORDWAY² angiebt, nach längerem Sieden des geschmolzenen Hydrats beim Erkalten eine glasartige Masse, welche basisches Salz enthält.

Ließ man das Hexahydrat über Schwefelsäure stehen, so verwitterte es und verlor in 8 Tagen 12% Wasser, der Rückstand war in Wasser leicht löslich und verhielt sich neutral; durch monatelanges Stehen über Schwefelsäure war der Verwitterungs-

¹ *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [2] 27, 14. J. 1859, 113.

² VOGEL und REISHAUER, *N. Jahresber. Pharm.* 11, 137.

³ l. c.

prozess aber noch weiter fortgeschritten, das Salz enthielt die Hälfte seines ursprünglichen Wassergehaltes, doch ist es, daß gleichzeitig eine Zersetzung eingetreten war. Der Prozeß war fortgegangen und basisches Salz zurückgeblieben; es ist kenntlich an seiner Schwerlöslichkeit in Wasser.

Dies ist eine Erscheinung, welche bei sämtlichen versuchten Nitraten wiederkehrt, daß nämlich mit dem Wasser bei dem einen Salz langsam, bei dem anderen rasche Zersetzung eintritt; bei dem Zinknitrat wurde dies erst nach dem Austritt von etwa 2 Mol. Wasser, der Rückstand war jedoch nicht wie ein einheitliches Tetrahydrat, sondern offenbar ein Gemenge dar.

Schmilzt man dies Gemenge mit Krystallen des Salzes bei 37° zusammen und kühlt dann rasch auf etwa 30°, scheiden sich einige Krystalle des gewöhnlichen Hexahydrats. Das entstandene Gleichgewicht ist jedoch ein labiles, denn die Lösung nur wenige Minuten auf der angegebenen Temperatur wird sie fest. Steigert man aber die Temperatur auf 37°, schwinden die Krystalle, und an ihre Stelle treten neue, bisher nicht beobachtetes wasserärmeres Salz darstellend. Es konnte von der Lösung isoliert werden, es verhielt sich war in Wasser leicht löslich und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
27.58 % H_2O	22.22 % H_2O	24.4 %

Der beschriebene Versuch lehrt, daß die Löslichkeit des Hexahydrats ebenso wie diejenige des Magnesiumsalzes mit dem Schmelzpunkte eine nachweisbar rückläufige Fortsetzung hat, daß dieser rückläufige Ast von der Kurve des Trihydrats geschnitten wird.

Die Darstellung des Trihydrats (in nicht ganz reiner Form) gelingt auch, wenn man das geschmolzene Hexahydrat einige Tage einer Temperatur von 37—40° aussetzt. Es scheiden sich kleine Nadeln aus; dieselben wurden bei derselben Temperatur filtriert, rasch zwischen Fließpapier abgepresst und nach dem Trocknen bei 37° analysiert. Sie ergaben einen Wasser-

21.9%. Da der berechnete Wassergehalt etwas höher als der gefundene ist, so scheint die getrocknete Substanz bereits etwas basisches Salz enthalten zu haben.

Das Trihydrat kann ferner dadurch erhalten werden, daß man Zinknitrat unter Zusatz von wenig Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt und den erhaltenen Syrup über Schwefelsäure stehen läßt. Es krystallisieren bald strahlenförmig geordnete Gruppen von Nadeln, deren Analyse einen Wassergehalt von 23.3% ergab. Die Nadeln schmelzen bei 45.5° und setzen sich an der Luft sehr bald durch Wasseraufnahme in das gewöhnliche Hexahydrat um; an feuchter Luft zerfielen sie.

Versuche, durch Abdunsten über 45.5° noch wasserärmeres Salz zu gewinnen, scheiterten an dem gleichzeitigen Entweichen von Salpetersäure.

Die Löslichkeitskurve für das Hydrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ wurde durch folgende Bestimmungen ermittelt:

Temperatur	Prozente der Lösung an $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	
		Gefunden	Interpoliert
-18°	44.63	13.05	13.05
-15°	45.26	12.73	12.719
-13°	45.51	12.60	12.49
-12°	45.75	12.48	12.39
0°	48.66	11.10	11.06
+12.5°	52.00	9.71	9.68
+18°	53.50	9.14	9.07
+25°	55.90	8.30	8.30
+36.4°	63.63	6.00 Schmpkt.	—
+36°	64.73	5.73	—
+33.5°	65.83	5.46	—

Ähnlich wie bei dem Magnesiumnitrat nimmt auch hier die Löslichkeit proportional der Temperatur zu; zwischen -18° und +25° entspricht die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen der Formel $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + (11.062 - 0.11046 t)\text{H}_2\text{O}$.

Das Trihydrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, ergab folgende, einer stark gekrümmten Kurve entsprechenden Löslichkeiten:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:
+37°	66.38	5.38
+40°	67.42	5.08
+41°	68.21	4.90
+43°	69.26	4.67
+45.5°	77.77	3.00 Schmpkt.

Die Kurve schneidet den rückläufigen Teil der Kurve des Hexahydrats zwischen 34 und 36.4°.

Ebenso wie das Magnesiumnitrat erscheint auch das Zinknitrat bei tiefen Temperaturen noch in einer neuen wasserreicheren stabilen Modifikation. Dieselbe ist bei Abkühlung von Zinknitratlösung auf etwa -20° leicht zu erhalten. Der beste Weg, zu dem Hydrat zu gelangen, ist die Herstellung von Kryohydrat aus übersättigter Lösung; der kryohydratische Punkt liegt bei -29° , schmelzt man das Kryohydrat unter geringem Erwärmen, so zerfließt das Eis und hinterläßt das Salzhydrat in Form körniger Kryställchen. Die Verbindung kann durch Absaugen isoliert werden, geht aber schon gegen -17° unter teilweiser Schmelzung in das Hexahydrat über. Ihre Zusammensetzung ist $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	
48.78 % H_2O	46.15 % H_2O	47.05 % H_2O

Die Löslichkeitsbestimmungen dieses Hydrats ergaben folgende Daten:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:
-25°	40.12	15.70
-22.5°	40.75	15.30
-20°	42.03	14.51
-18°	43.59	13.62

Bei -29° stößt die Kurve mit der Gefrierpunktskurve zusammen, für welche folgende Punkte bestimmt wurden.

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:
-16°	30.00	24.55
-23.5°	35.00	19.54
-29.5°	39.65	16.02
-34°	42.85	14.08

hinaus zu verfolgen ist, was bei Abwesenheit von Krystallen des Hydrats durch Einsäen von Eis ohne Mühe bewerkstelligt werden kann.

Aus der Kurvenzeichnung ist ersichtlich, daß der Schnittpunkt der Kurve des wasserreichen Hydrats und der Kurve des Hexahydrats bei etwa -17.5° liegt.

III. Mangannitrat.

Dasselbe krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur als $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Die Krystalle stellen monokline Nadeln dar, welche, wie schon ORDWAY¹ angegeben hat, bereits bei 25.8° schmelzen. Das geschmolzene Salz beginnt bei 130° zu sieden und trübt sich bald unter Auscheidung von Mangansuperoxyd.

Die Zersetzlichkeit des Salzes zeigt sich auch bei dem Versuch, die konzentrierte Lösung auf dem Wasserbade einzudampfen, es scheidet sich ebenfalls Mangansuperoxyd aus. Selbst bei 45° zersetzen sich die geschmolzenen Krystalle allmählich.

Bei Gegenwart von Salpetersäure tritt die Zersetzung nicht so leicht auf; man kann eine mit Salpetersäure versetzte Lösung auf dem Wasserbade ziemlich weit eindampfen, dieselbe ergibt dann beim Stehenlassen über Schwefelsäure im Vakuum schwach rötliche Nadeln, welche bei 35.5° schmelzen und bei der Analyse sich als $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ erweisen.

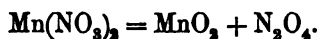
Berechnet		Gefunden
für $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
28.68 % H_2O	23.17 % H_2O	25.10 % H_2O

SCHULTZ-SELLACK² hat dasselbe Salz aus der Lösung in konzentrierter Salpetersäure im Vakuum erhalten. Das Hexahydrat verwittert über Schwefelsäure und entläßt nach und nach in etwa acht Tagen 12.5% Wasser. Dies getrocknete Produkt zerfließt beim Erhitzen auf 33° und hinterläßt Krystalle, welche offenbar das Salz mit 3 Mol. Wasser vorstellen; bei 34° lösen sich auch diese Krystalle auf, die Schmelze ist jetzt als eine gesättigte Lösung des Trihydrats aufzufassen.

¹ Amer. Journ. Sc. [Sill.] [2] 27, 14.

² Zeitschr. Chem. 1870, 646.

Schon bei dem über Schwefelsäure getrockneten Mangannitrat zeigt sich deutlich eine Neigung zur freiwilligen Zersetzung; eine Probe dieses Salzes, welche in einem zugeschmolzenen Rohr mehrere Monate aufbewahrt wurde, roch beim Öffnen des Rohres deutlich nach Untersalpetersäure und enthielt Mangansuperoxyd. Die Zersetzung entspricht vermutlich dem Schema:



Die gesättigten Lösungen des Hexahydrats enthielten:

Temperatur	Prozente der Lösung an $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	
		Gefunden	Interpoliert
-29°	42.29	13.57	13.57
-26°	43.15	13.11	13.18
-21°	44.30	12.50	12.52
-16°	45.52	11.91	11.86
- 5°	48.88	10.40	10.42
0°	50.49	9.75	9.76
+11°	54.50	8.31	8.31
+18°	57.88	7.40	7.40
+25.8°	62.37	6.00 Schmpkt.	—

Auch hier ist die Kurve, und zwar zwischen -29° und +18°, fast geradlinig. Die Zusammensetzung der gesättigten Lösung entspricht der Formel $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + (9.763 + 0.13128 t)\text{H}_2\text{O}$. Aus einer geschmolzenen Mischung des Hexahydrats und des über Schwefelsäure getrockneten Salzes, welche einen Wassergehalt von 34.08% oder 5.35 Mol. aufwies, krystallisierte beim geringen Abkühlen das Hexahydrat; erwärmt man dann langsam unter Umrühren, so lösen sich bei 25.5°, also nur wenig unter dem Schmelzpunkt, die Krystalle wieder auf. Der so gefundene Löslichkeitspunkt liegt auf dem rückläufigen Teil der Kurve des Hexahydrats.

Für das Trihydrat ergaben die Löslichkeitsbestimmungen folgende Werte:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$:
+27°	65.66	5.21
+29°	66.99	4.90
+30°	67.38	4.82
+34°	71.31	4.01
+35.5°	76.82	3.00 Schmpkt.

Der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven für das Hexahydrat und das Trihydrat liegt bei etwa $+25^{\circ}$.

Während bei dem Hexahydrat des Magnesium- und Zinknitrats das Gleichgewicht zwischen Salz und Lösung nur bis -18° stabil war, konnte die Löslichkeit des entsprechenden Mangansalzes bis -33° verfolgt werden, ohne daß sich eine Andeutung für die Existenz eines wasserreicheren stabilen Hydrats gezeigt hätte.

Um die Frage zu entscheiden, ob überhaupt ein wasserreicheres Hydrat zu isolieren ist, wurde die Gefrierpunktskurve und der kryohydratische Punkt bestimmt.

Die Werte für die Gefrierpunktskurve sind folgende:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$:
-15.5°	29.80	24.01
-20°	32.98	20.20
-30°	41.70	13.91

Der kryohydratische Punkt, der auf dieser Gefrierpunktskurve liegen muß, wurde aber erst bei -36° gefunden.

Nach der Kurvenzeichnung schneidet also die Eiskurve die Kurve des Hexahydrats bei -30° und endet erst jenseits dieses Punktes bei -36° , wo sich vermutlich die Kurve eines wasserreicheren Salzes abzweigt. Hierdurch würde angedeutet sein, daß das vermutete wasserreichere Hydrat während seiner ganzen Existenz einem labilen Zustand entsprechen würde, etwa so wie das kürzlich¹ aufgefundenen Heptahydrat des Kadmiumsulfats. Es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich bei dem Mangannitrat ebenso wie in den bereits erwähnten Fällen um eine Modifikation mit 9 Mol. H_2O handelt; bei der Schwierigkeit der Isolierung ist jedoch kein experimenteller Beleg dafür vorhanden.

IV. Eisennitrat.

Die Herstellung des Eisenoxydulnitrats ist wegen der außerordentlich großen Neigung desselben, sich zu oxydieren, mit Schwierigkeiten verknüpft. Die in den Lehrbüchern angegebenen Wege führen sämtlich zu sehr verdünnten Lösungen, deren Konzentration unter Ausschluss von Oxydation kaum möglich ist, so z. B. die Auflösung von Eisen oder Schwefeleisen in sehr verdünnter, gekühlter Salpetersäure oder die Umsetzung der Lösungen von Eisensulfat und Baryum-

¹ MYLIUS und FUNK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1897, 824 ff.

nitrat, welch letzteres bekanntlich ziemlich schwer löslich ist. Die Anwendung von Baryumnitrat als ein mit Wasser angerührter Brei ergibt keine vollständige Umsetzung; dagegen hat sich statt dessen die Anwendung von Bleinitrat für die Herstellung von Eisenoxydulnitrat sehr gut bewährt. Das Bleinitrat wurde unter Zusatz von verdünntem Alkohol mit der äquivalenten Menge Eisensulfat zusammengerieben, und der alkoholische Auszug in flachen Schalen an der freien Luft zur Verdunstung des Alkohols aufgestellt. Man erhält leicht die Krystalle des Eisennitrats in hellgrünen rhombischen Tafeln, welche kaum Spuren von Blei und Schwefelsäure enthalten.

Nach der Analyse kommt dem Salz die Formel $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ zu.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	
41.17 % H_2O	37.5 % H_2O	38.42 % H_2O

Das Salz ist außerordentlich zersetzlich, man kann es bei Zimmertemperatur nicht länger als 1—2 Tage ohne starke Braunfärbung aufbewahren. Bei 0° ist es wesentlich haltbarer, doch tritt auch hier schliesslich Oxydation ein. Hat dieselbe erst einmal an irgend einem Punkte angefangen, so pflanzt sie sich rasch durch die ganze Masse fort. Spuren von Untersalpetersäure reichen hin, die Zersetzung einzuleiten. Überzieht man den Boden einer Glaschale mit einer dünnen Schicht Eisennitrat und betupft eine Stelle des Salzes mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure, so sieht man die Zersetzung sofort unter Gasentwicklung eintreten und sich rasch nach allen Seiten hin ausbreiten; farblose Salpetersäure besitzt diese Wirkung nicht. Die Zersetzung von einem Punkt aus tritt mitunter scheinbar von selbst auf, und man kann dann den noch nicht infizierten Rest des Salzes nur durch schleunige Isolierung retten. Das Zersetzungsprodukt, durch langsame Oxydation der grünen Krystalle erhalten, stellt dunkelrote, durchscheinende Massen dar.

Das Stehenlassen über Schwefelsäure leitet in wenigen Minuten die Zersetzung des Salzes ein. Die Zerstörung des Salzes kann also offenbar auch durch Entziehung von Wasser herbeigeführt werden, welche bei analogen Salzen zur Bildung basischer Salze führt; hier könnte freies Eisenoxydul auftreten, welches, wie bekannt, der Oxydation besonders leicht zugänglich ist. Von den hier zu

besprechenden Salzen ist das Eisennitrat am leichtesten zersetzlich, darauf folgt das Mangannitrat; die übrigen Salze, deren Metall nur eine Oxydationsstufe ergibt, sind beständiger.

Trotz dieser großen Zersetzlichkeit kann man mit einer kleinen Menge den Schmelzpunkt bestimmen; derselbe liegt bei 60.5° , das geschmolzene Salz aber zersetzt sich, nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, sofort unter Gasentwicklung. Es erscheint mithin auch unmöglich, ein wasserärmeres Hydrat zu gewinnen.

Über die Löslichkeit des Eisennitrats in Wasser finden sich in der Litteratur Angaben von ORDWAY,¹ welche für 0° mit meinen Beobachtungen übereinstimmen; bei höheren Temperaturen fand ich jedoch etwas höhere Werte als ORDWAY.

Temperatur	Prozente der Lösung an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$		ORDWAY für Prozente der Lösung an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
		Gefunden	Interpoliert	
-9°	39.68	15.21	15.21	—
0°	41.53	14.09	14.20	41.67
$+18^{\circ}$	45.14	12.16	12.17	—
$+24^{\circ}$	46.51	11.50	11.50	—
$+25^{\circ}$	—	—	—	44.44
$+50^{\circ}$	—	—	—	46.94
$+60.5^{\circ}$	62.50	6.00 Schmpkt.	—	—

Zwischen -9° und $+24^{\circ}$ entspricht der Verlauf der Kurve ungefähr der Formel $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + (14.198 - 0.11242t)\text{H}_2\text{O}$ für die gesättigten Lösungen.

Bei tiefen Temperaturen ist analog den anderen Nitraten auch vom Eisennitrat eine wasserreiche Modifikation, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, leicht zu fassen.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$	
50.00 % H_2O	47.37 % H_2O	48.50 % H_2O

Die Löslichkeitsbestimmungen dieses Hydrats ergaben folgende Werte:

¹ Amer. Journ. Sc. [Sill.] [2] 40, 325.

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:
-27°	85.86	18.05
-21.5°	86.10	17.71
-19°	86.56	17.35
-15.5°	87.17	16.91

Die Kurve schneidet also die Kurve des Hexahydrats bei etwa -12°. Sie zeigt, wie die Kurven der anderen entsprechenden Nitraten, steil abfallenden Verlauf und endigt im kryohydratischen Punkt bei -28°; für die hier einsetzende Eiskurve wurde gefunden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:
-14.5°	29.76	23.62
-19°	32.86	20.91
-21°	33.33	20.01

V. Kobaltnitrat.

Das Kobaltnitrat krystallisiert aus übersättigter Lösung bei immertemperatur in monoklinen Tafeln von der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Es ist nur wenig zerfließlich. Über Schwefelsäure erwärmt es und giebt nach FREMY 1 Mol. Wasser ab; ich fand jedoch in 8 Tagen eine Abnahme von 12.4% oder etwa 2 Mol. Wasser, ohne daß merklich ein Verlust von Salpetersäure entstanden war; ein Hydrat von der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ zu isolieren, gelang aber nicht.

Das Hexahydrat schmilzt nach TILDEN bei 38°, nach ORDWAY bei 56°; diesen letzten Schmelzpunkt habe auch ich gefunden, wenn die Bestimmung im Kapillarrohr ausgeführt wird; wendet man mehr Substanz an, so tritt bei langsamer Erwärmung die Umwandlung in ein wasserärmeres Hydrat schon unterhalb des Schmelzpunktes ein, und man erhält dann bei 56° eine gesättigte Lösung des wasserärmeren Salzes und als Bodensalz einen Teil des letzteren, welcher sich erst bei 62° auflöst. Man hat also unterhalb des Schmelzpunktes des Hexahydrats einen Schnittpunkt der Löslichkeitskurven beider Hydrate zu erwarten.

Zur Herstellung des bisher noch nicht beobachteten wasserärmeren Hydrats kann man mit Vorteil von dieser Umsetzung des Hexahydrats bei seinem Schmelzpunkt Gebrauch machen. Das in der Schmelze ausgeschiedene Krystallpulver wird durch einen Platinkonus mit Hilfe einer passenden, auf 56° erwärmten Saugvorrichtung abfiltriert, zwischen erwärmtem Filtrierpapier gepreßt

Die Kurve zeigt schon bei den tiefen Temperaturen eine schwache Krümmung, welche mit der Temperaturzunahme wesentlich wächst. Der Schnittpunkt beider Kurven liegt bei etwa 55° .

Die Kurve des Hexahydrats ist bis -21° verfolgt worden; bei dieser Temperatur ist das Hydrat noch stabil, und es ist bei derselben nicht möglich, ein wasserreicheres Hydrat zu erhalten. Dies gelingt jedoch auf dem Wege über das Kryohydrat leicht.

Der kryohydratische Punkt liegt bei -29° ; beim Aufthauen hinterläßt das Kryohydrat ein Krystallpulver, dessen Löslichkeitsbestimmungen folgende Werte ergaben:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:
-26°	89.45	15.62
-28.5°	40.40	15.02
-20.5°	42.77	13.61

Diese Punkte liegen nicht auf der Verlängerung der Kurve des Hexahydrats, sondern gehören der Kurve eines neuen, wasserreicheren Hydrats an, welche die Kurve des Hexahydrats bei etwa -22° schneidet. In seinem Kurvenverlauf ist das neue Hydrat den wasserreichsten Hydraten der anderen hier untersuchten Nitrats sehr ähnlich; es dürfte ihm daher auch die analoge Zusammensetzung $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zukommen.

Zur Vervollständigung des Kurvenbildes wurde auch hier die Gefrierpunktskurve bestimmt, für welche die folgenden Werte gefunden wurden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:
-14°	29.49	24.32
-18°	32.85	20.80
-22°	36.35	17.81

VI. Nickelnitrat.

Bei der großen Ähnlichkeit von Nickel und Kobalt war hier von vornherein hinsichtlich der Salzhydrate eine weitgehende Analogie zu erwarten. Bei Zimmertemperatur krystallisiert das Nickelnitrat als $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und zwar anscheinend isomorph mit dem entsprechenden Kobaltnitrat.

Über Schwefelsäure verliert es in 8 Tagen etwa 12.5 % oder 2 Mol. Wasser, ohne daß der Verlust damit zum Stillstand gekommen wäre.

hinterläßt, wenn man das Schmelzen mit grösserer Menge vornimmt, ein wasserärmeres Hydrat, entspricht also vollkommen dem Kobaltnitrat. Die Krystalle des auch hier noch unbekannten, wasserärmeren Salzes wurden ebenso wie das wasserärmere Kobaltnitrat isoliert. Größere rhombische Tafeln erhält man auch hier durch Verdunsten der Lösung bei 70°. Bei der Analyse erwiesen sie sich als $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
28.3 % H_2O	22.8 % H_2O	24.0 % H_2O

Infolge der hygroskopischen Eigenschaften der Krystalle wurde der Wassergehalt ein wenig zu hoch gefunden, immerhin aber niedriger, als einem Tetrahydrat entsprechen würde.

Das Trihydrat schmilzt sorgfältig getrocknet bei 95°. Erhält man es einige Zeit bei dieser Temperatur, so geht Salpetersäure fort. ORDWAY bemerkte dieselbe Zersetzung, als er das geschmolzene Nitrat mit 6 Mol. Wasser längere Zeit im Sieden erhielt, nach dem Verlust von 3 Mol. Wasser.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgenden Wassergehalt für das Hexahydrat:

Temperatur	Prozente der Lösung an $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	
		Gefunden	Interpoliert
-21°	39.94	15.27	15.27
-12.5°	41.59	14.26	14.30
-10°	42.11	13.96	14.02
-6°	43.00	13.46	13.56
0°	44.32	12.75	12.88
+20°	49.06	10.54	10.61
+41°	55.22	8.23	8.23
+56.7°	62.76	6.00 Schmpkt.	—

Die gesättigten Lösungen können zwischen -21° und +41° berechnet werden nach der Formel

$$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + (12.886 - 0.11355 t) \text{H}_2\text{O}.$$

Für die Löslichkeit des Trihydrats wurde gefunden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$:
+58°	61.61	6.33
+60°	61.99	6.23
+64°	62.76	6.03
+70°	63.95	5.72
+90°	70.16	4.32
+95°	77.12	3.00 Schmpkt.

Der Schnittpunkt beider Kurven, resp. der Übergangspunkt der beiden Hydrate liegt gerade wie beim Kobaltnitrat bei etwa 55°. In der Nähe dieses Punktes zeigen Nickel- und Kobaltnitrat fast die gleiche Löslichkeit, während die Kurven der beiden Hexahydrate und der beiden Trihydrate mit zunehmender Entfernung von diesem Punkt mehr und mehr aus einander gehen, aber doch nicht so weit, daß sie beide in der Figur hätten dargestellt werden können.

Der kryohydratische Punkt des Nickelnitrats liegt bei -27° . Beim Aufthauen des Kryohydrats hinterbleibt ein Krystallpulver, für welches die Löslichkeitsbestimmungen folgende Daten ergaben:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$:
-28°	39.02	15.87
-21°	39.48	15.56
-10.5°	44.13	12.85

Die Kurve des neuen Hydrats schneidet die des Hexahydrats bei -16° . Bis zu dieser Temperatur ist das wasserreichere Salz beständig; die Krystallwasserbestimmung bietet daher bei demselben verhältnismäßig wenig Schwierigkeiten.

Allerdings ist es auch hier nicht gut möglich, das Hydrat durch Pressen zwischen Filtrierpapier von der anhängenden Mutterlauge zu befreien, und man muß sich darauf beschränken, die Krystalle bei etwa -20° möglichst scharf abzusaugen und mit der dann noch anhaftenden Mutterlauge zu analysieren.¹

¹ Durch Sand von der ungefähren Korngröße des Hydrats, den man mit der Mutterlauge des Nickelnitrats tränkte und unter denselben Bedingungen absaugte, versuchte man die Menge der anhaftenden Mutterlauge annähernd zu finden; sie betrug ungefähr 10%. Bringt man in dem obigen Analysenresultat dies in Anrechnung, so ergibt sich für das Hydrat ein Wassergehalt von 47.9, resp. 47.3 %, was der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ annähernd entspricht.

Berechnet		Gefunden	
für $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	I.	II.
49.7 % H_2O	47.1 % H_2O	49.1 % H_2O	48.4 % H_2O

Für die Eiskurve ergaben die Gefrierpunktsbestimmungen folgende Werte:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$:
-15°	30.63	23.00
-18.5°	33.58	20.08
-23°	37.29	17.07

Die Eiskurve läuft, wie aus den Kurvenzeichnungen zu ersehen, dicht neben der Eiskurve des Kobaltnitrats her.

VII. Kupfernitrat.

Das Kupfernitrat ist in zwei verschiedenen Hydratformen bekannt. Unter +26° krystallisiert es, wie bereits GRAHAM¹ angiebt, in tafelförmigen Krystallen von der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Dies Hydrat verwittet im Vakuum über Schwefelsäure und verliert 18.3% oder 3 Mol. Wasser, es schmilzt, wie ORDWAY² fand, bei 26.4° und zerfällt, wenn man grössere Mengen anwendet, bei dieser Temperatur in das wasserärmere Salz und eine Flüssigkeit, welche eine gesättigte Lösung desselben vorstellt.

Die Formel des wasserärmeren Salzes ist, wie bereits bekannt, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Meine Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden
für $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
27.8 % H_2O	22.5 % H_2O	22.8 % H_2O

Lässt man die Lösung des Kupfernitrats oberhalb 26° langsam verdunsten, so erhält man die Krystalle des Trihydrats in schönen Säulen. Sie schmelzen nach ORDWAY bei 114.5°; die entstandene Lösung beginnt bei 170° unter Abgabe von Salpetersäure zu sieden.

¹ Ann. Pharm. 29, 13.

² Amer. Journ. Sc. [Sill.] [2] 27, 15.

Die Löslichkeit des Kupfernitrats, mit weniger Wasser zu existieren, erkannte bereits GRAHAM,¹ welches das Salz schon bei 65° allmählich in basisches Salz überführt, da man es aus Kupferoxyd und Salpetersäure nur die letztere höchstens das spez. Gewicht 1.42 hat; in konzentrierter, so erhält man größtenteils basisches Salz.

Die Löslichkeitsbestimmungen für das Hexahydrat sind folgende Werte:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:
-21°	39.52	15.94
-10°	42.08	14.34
0°	45.00	12.73
+10°	48.79	10.93
+18°	53.86	8.90
+20°	55.58	8.32
+26.4°	63.39	6.00 Schmpkt

Wie ein Blick auf die Zeichnung lehrt, unterscheidet sich die Kurve für das Kupfernitrat sehr bemerklich von den übrigen Nitraten. Während die letzteren vorwiegend geraden Verlauf nehmen, ist die Kupferkurve in ihrem ganzen Verlaufe wärts gekrümmt. Die Löslichkeit besitzt also einen steigenden Temperaturkoeffizienten.

Für die Löslichkeit des Trihydrats wurde gefunden

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:
+ 25°	60.01	6.94
+ 30°	60.44	6.82
+ 40°	61.51	6.52
+ 50°	62.62	6.22
+ 60°	64.17	5.82
+ 70°	65.79	5.42
+ 80°	67.51	5.01
+114.5°	77.59	3.00 Schmpkt

Hier ist das Umgekehrte zu sagen, wie für das Hexahydrat. Die Kurve für das Trihydrat verläuft im Vergleich mit den übrigen Nitraten in der entsprechenden Modifikation ungleich flacher. Sie schneidet die Kurve des Hexahydrats bei etwa 26.4°.

¹ l. c.

das Trihydrat stabil.

Auch vom Kupfernitrat existiert bei tiefen Temperaturen eine wasserreichere Modifikation, welche sich aus dem Kryohydrat beim Schmelzen ausscheidet. Da der kryohydratische Punkt bei nicht sehr tiefer Temperatur (-24°) liegt, so konnte das wasserreichere Hydrat zum Zweck der Analyse ohne große Schwierigkeiten durch Absaugen aus dem schmelzenden Kryohydrat isoliert werden.

Die Analyse ergab $9\text{H}_2\text{O}$ als Wassergehalt:

Berechnet		Gefunden
für $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	
49.0 % H_2O	46.4 % H_2O	46.8 % H_2O

Bei dieser Analysenangabe ist bereits die ungefähre Menge der anhaftenden Mutterlauge in derselben Weise wie beim Nickelnitrat in Abzug gebracht.

Von diesem Hydrat wurden folgende Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:
-23°	36.08	18.45
-21°	37.38	17.39
-20°	40.92	15.04

Die Kurve schneidet die Kurve des Hexahydrats bei etwa -20.5° und endet im kryohydratischen Punkt bei -24° ; das Hydrat ist also für ein verhältnismäßig geringes Temperaturintervall beständig. Bei -24° setzt die Gefrierpunktskurve ein, für welche gefunden wurde:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:
-16°	30.93	23.26
-20°	34.29	19.96

VIII. Cadmiumnitrat.

Die Nitrates der Zink-Eisengruppe sind mit den erwähnten Metallnitraten abgeschlossen; wollte man versuchen, die Reihe fortzusetzen, so würde man zunächst an das Cadmium denken müssen, für dessen Zugehörigkeit die in der Vitriolreihe gemachten Er-

fahrungen zu sprechen scheinen. Von dem Cadmiumnitrat ist jedoch kein Hydrat mit 6 Mol. Wasser bekannt. Immerhin aber lag es nahe, zu versuchen, ob nicht auch in der Nitratreihe irgendwo ein Anschluß des Cadmiums an die Zink-Eisengruppe zu finden sei; die Untersuchung des Cadmiumnitrats möge daher hier mit angeführt werden.

Das Salz krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur in strahlig zusammengehäuften Säulen und Nadeln von der Zusammensetzung $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Bei der Analyse des Salzes fand ich einen Wassergehalt von 23.87%; die obige Formel verlangt 23.45% Wasser. An feuchter Luft zerfließt das Salz; es schmilzt nach v. HAUER bei 100°, ich fand in Übereinstimmung mit ORDWAY den Schmelzpunkt bei 59.5°. Das geschmolzene Salz fängt bei 132° an zu sieden, und die Lösung bleibt klar, bis etwa $\frac{3}{4}$ des Wassers entwichen ist.

Erhält man das geschmolzene Tetrahydrat einige Tage auf einer Temperatur von etwa 65°, so krystallisieren kleine Nadeln aus, die einem wasserärmeren Hydrat angehören, aber nur schwer aus der viskosen Lösung zu isolieren sind. Meiner Analyse nach haben sie die Zusammensetzung $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet für $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
13.25 % H_2O	13.60 % H_2O

Der Schmelzpunkt dieses Hydrats liegt jenseits 130°, wo bereits Zersetzung eintritt. Die Löslichkeit desselben ist nicht verfolgt worden. Die Löslichkeitsbestimmungen für das Tetrahydrat ergaben folgende Werte:

Temperatur:	Prozente der Lösung an $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:	Mol. Wasser auf 1 Mol. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:
0°	52.31	11.96
+18°	55.90	10.34
+30°	58.40	9.34
+40°	61.42	8.24
+59.5°	76.54	4.00 Schmpkt.

Die Kurve des Tetrahydrats hat zweifellos eine rückläufige Fortsetzung, denn man kann Lösungen von dem Hydrat herstellen, welche weniger als 4 Mol. Wasser enthalten; dieselben sind aber

so viskos, daß es fast unmöglich erscheint, Bestimmungen mit einiger Sicherheit auszuführen. Man kann jedoch die Kurve so weit verfolgen, daß die gesättigte Lösung weniger als 2 Mol. Wasser enthält, ohne daß die „Neutralität“ des Salzes sich geändert hat.

Unter 0° setzen sich die Krystalle des Tetrahydrats in die Lösung langsam in eine wasserreichere Modifikation um; diese Umsetzung geht wesentlich schwerer von statten als bei den anderen Nitraten, kann aber beschleunigt werden, wenn man die übersättigte Lösung auf etwa -30° abkühlt; unter plötzlicher Temperatursteigerung bis -16° tritt dann die Bildung des Kryohydrats ein, aus welchem beim Aufthauen die wasserreichste Modifikation isoliert werden kann. Es würde wohl auch möglich sein, das Hydrat in größeren Krystallen zu gewinnen, doch sind nach dieser Richtung keine Versuche gemacht worden.

Nach der Analyse kommt dem neuen Hydrat die Formel $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ zu.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	
43.37 % H_2O	40.80 % H_2O	41.64 % H_2O

Für die bei den einzelnen Temperaturen gesättigten Lösungen dieses Hydrats wurde folgende Zusammensetzung gefunden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an	Mol. Wasser auf 1 Mol.
	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:
-13°	37.37	21.98
-1°	47.33	14.59
$+1^{\circ}$	52.73	11.76

Dieses neunfache Hydrat ist also bei niedriger Temperatur relativ wenig löslich, hat aber einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten; seine sehr steile Kurve schneidet diejenige des Tetrahydrats bei etwa $+1^{\circ}$ und endigt bei -16° im kryohydratischen Punkt. Hier schließt sich die Eiskurve an, für welche die folgenden Punkte gefunden wurden:

Temperatur:	Prozente der Lösung an	Mol. Wasser auf 1 Mol.
	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:
-9.5°	30.68	29.64
-13°	35.62	23.70
-14.5°	35.91	23.41

Ein Hexahydrat konnte nicht aufgefunden werden; obwohl man daher ein solches nicht zur Vergleichung mit den anderen Nitraten heranziehen kann, liegt doch in der Existenz des Hydrats mit 9 Mol. Wasser etwas Gemeinsames, wodurch der Anschluß des Cadmiums an die Metalle der Zink-Eisengruppe gerechtfertigt erscheint.

Aus der Figur ist ersichtlich, daß die analogen Nitrats von Magnesium, Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer in der Modifikation mit 6 Mol. Wasser analoge Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Das Magnesium einerseits und das Kupfer andererseits zeigen die stärksten Abweichungen; das erstere hat eine besonders flache, das letztere eine besonders steile Löslichkeitskurve; wie bekannt, wird die erwähnte Metallgruppe auch in elektrochemischer Beziehung von den genannten Metallen begrenzt, insofern das Magnesium am positiven, das Kupfer am negativen Ende der Reihe steht.

Der Versuch, die Hexahydrate nach ihrer Löslichkeit in eine Reihe zu ordnen, ergibt nach der Vergleichstemperatur verschiedene Bilder. Man hat z. B. die Reihenfolge:

Für 20°:	Für 0°:
Mangan,	Mangan,
Kupfer,	Zink,
Zink,	Magnesium,
Kobalt.	Kobalt,
Nickel,	Nickel,
Magnesium,	Kupfer,
Eisen.	Eisen.

Von einer Reihenfolge kann daher nur unter Berücksichtigung der Temperatur gesprochen werden.

Obwohl die Hydrate mit 6 Mol. Wasser bei den meisten Salzen zwischen -10° und -20° durch Wasseraufnahme zerstört werden, kann man sich doch ihre Löslichkeitskurven geradlinig verlängert denken. Die Kurve des Magnesiumnitrats würde dann bei etwa -36° die Mangannitratkurve kreuzen, und das Magnesiumsalz würde bei dieser Temperatur das löslichste sein, während das Kupfersalz sich dem unteren Ende der Skala genähert hätte. Diesem Zustande würde also die Reihe entsprechen:

Magnesium,	Nickel,
Mangan,	Eisen,
Zink,	Kupfer. }
Kobalt,	

welche einige Ähnlichkeit mit der „elektrischen Spannungsreihe“ besitzt.

Sucht man nach vergleichbaren Salzen der entsprechenden Metalle mit anderen Säuren, so erscheinen die Chloride wegen ihres wechselnden Gehaltes an Krystallwasser nicht geeignet, sie sind auch wohl in wesentlich anderer Reihenfolge löslich, die Sulfate jedoch zeigen (gemäß den Versuchen von ETARD) bei 0 eine Reihenfolge in der Löslichkeit, welche mit der Nitratskala fast identisch ist. Die gesättigten Lösungen haben bei 0° die Zusammensetzung:

MnSO ₄	+ 17.4	H ₂ O.
ZnSO ₄	+ 23.0	„
MgSO ₄	+ 23.6	„
NiSO ₄	+ 34.2	„
CoSO ₄	+ 50.8	„
FeSO ₄	+ 56.5	„
CuSO ₄	+ 79.5	„

Weitere Untersuchungen müssen ergeben, wie diese Übereinstimmung zu erklären, und ob sie auch bei anderen Salzen zu finden ist. Möglicherweise sind hier im Sinne von NERNST und BODLÄNDER elektrochemische und thermische Einflüsse maßgebend. Um das zu entscheiden, bedarf es vor allen Dingen zahlreicher vergleichender Versuche, welche, wie diese Mitteilung, in erster Linie das statistische Material über die Löslichkeit vervollständigen müssen.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 55.

Charlottenburg, Physikalisch-technische Reichsanstalt.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1899.

Über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxydgases.

Von

VICTOR HOEPER.

Mit 4 Figuren im Text.

I. Das Kohlenoxydpotential.

Von Hrn. Prof. R. LORENZ wurde mir die Aufgabe gestellt, das Kohlenoxydpotential zu untersuchen. Es sollte zunächst festgestellt werden, ob Kohlenoxyd an einer Platinelektrode gegen verschiedene Elektrolyten ein Potential liefert und zu diesem Zwecke die Kette



gemessen werden.

Beschreibung des Apparates und Methode der Messung.

Als Elektrolyt diene zunächst verdünnte Salzsäure, über deren Konzentration weiter unten speziellere Angaben folgen.

Das Potential $\text{KCl} \mid \text{HgCl} \mid \text{Hg}$ wurde durch eine OSTWALD'sche Normalelektrode dargestellt. Die Normalelektrode mündete in ihrem oberen Teile in ein oben erweitertes Glasrohr. Das Gefäß zur Aufnahme der Gaselektrode bestand aus einem kurzen, dickwandigen Probiercylinderchen, mit einem seitlichen Ansatz. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, den Ansatz in schiefem Winkel nach unten gegen das Röhrchen geneigt verlaufen zu lassen, wie nebenstehende Figur 1 zeigt.

Das Ansatzrohr besitzt einen Knick und ist an seinem Ende einfach rund geschmolzen (nicht mit aufgebogenem Rande). Die Schiefelage dieses Rohres ist zweckmäßig, damit die meist in dem Rohre vorhandenen Luftblasen entfernt werden können.

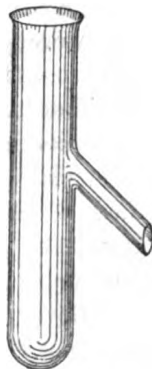


Fig. 1.

Bei anderen Versuchen wurde das Rohr vor dem Knick unterbrochen und ein Kautschukschlauch mit einem Quetschhahn dazwischen geschaltet. Das Ende des Rohres wird durch einen auf die Normalelektrode passenden, gut luftdicht schließenden Kautschukstopfen ge-

schoben und hierauf mit einer Pergamentmembran umwickelt, die am Rande mit Paraffin abgedichtet wird. Die Umwicklung der Pergamentmembran kann namentlich dann unterbleiben, wenn der Ansatzrohr beim Nichtgebrauch des Apparates zugleich durch den Quetschhahn abgeschlossen und damit in zwei Teile gesondert wird. In dem engen Ansatzrohr ist die Vermischung für die kurze Zeit der Messung ganz unbedeutend. Der Quetschhahn wurde aus demselben Grunde geschlossen, wenn Gasströme längere Zeit auf die Elektrode einwirkten.

Als Elektrode diente ein platinirtes Platinblech, dessen Platinierung in der üblichen Weise vollzogen war. Der Platinleitungsdraht, sowie ein Gaszuführungs- und ein Gasableitungsrohr sind durch einen Kautschukstopfen in das Gefäß eingeführt. Während des Gasdurchganges wird die Elektrode vom Gase bespült. Die Dimensionen der Elektrode sind: $6\text{ cm} \times 1\text{ cm}$.

Das Kohlenoxyd wurde in der üblichen Weise durch Erhitzen von Oxalsäure und Schwefelsäure oder auch durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz mit konz. Schwefelsäure (9 Tl.) dargestellt.

Um eine Verunreinigung des Kohlenoxyds durch die Luft zu vermeiden, die sich vor der Reaktion in den Entwicklungsapparate befand, wurde ein beträchtliches Quantum des Gases (etwa 5 bis 7 mal das Volumen der Entwicklungsapparate) gebildet, bevor das zu verwendende Kohlenoxyd gesondert aufgefangen wurde.

Zur Aufbewahrung zeigten sich die gewöhnlichen Gasometer als unzuverlässig, weil auf die Dauer undicht. Dagegen bewährte sich durchaus eine umgestülpte, große Literflasche mit zweifach durchbohrtem Kautschukstopfen, durch den zwei Glasröhren führten: ihrerseits mit den übrigen Teilen des Apparates durch Schläuche verbunden und durch Quetschhähne, wenn nötig, abgeschlossen. Nach 3 Monaten zeigte sich noch deutlich bei einer verschlossenen Flasche die Druckdifferenz des Gases infolge der verschiedenen Zimmertemperaturen.

Bevor bei den Untersuchungen des $\text{Pt} | \text{CO}$ -Potentials die Kohlenoxyd die Elektrode bestrich, war dasselbe noch mehrfach gewaschen. Aus einer mehr als 1 m höher stehenden Mariotteschen Flasche wurde destilliertes Wasser in das Gasometer eingepresst und so das Kohlenoxyd aus dem Gasometer verdrängt und infolge des großen Überdruckes bequem durch folgende Apparate gedrückt:

1. durch Natronlauge zur Entfernung von Resten von CO_2 (und SO_2),

Absorption von Sauerstoff.

3. Bei verschiedenen späteren Versuchen wurden in die Probiercylinderchen mit Salzsäure, Barytwasser u. s. w. die folgenden Substanzen eingefügt, durch welche das Kohlenoxyd hindurchgepreßt werden einschlägigen Versuchen wird dies weiter besprochen.

Das Kohlenoxydgas wurde zum kleineren Teil in den Probiercylinder, in dem das Potential $Pt | CO$ bestimmt wurde, eingeführt, zum größeren Teile nach dem Verlassen des Probiercylinders wieder aufgefangen in einer umgestülpten, wie oben beschriebenen Gasometerflasche Nr. 2, die zu Anfang mit Wasser gefüllt war.

War aus dem ersten Gasbehälter alles Kohlenoxyd durch das Wasser verdrängt, so konnten einfach Nr. 1 und Nr. 2 getauscht werden. Es sei hier noch bemerkt, daß die Glasröhren durch die Kautschukstopfen in die Probiercylinder führten, die durch die Haaröhrspitze ausziehen sind, da bei der Bildung von Niederschlägen (wie z. B. von $BaCO_3$) sich die feinen Röhren an der Spitze verstopfen. Eine weitere kleine Vorsichtsmaßnahme darin: daß beim unbenutzten Stehenlassen die Kautschukstopfen, welche die verschiedenen Teile des Apparates verbinden, durch Quetschhähne abgeschlossen werden und so ein Überströmen der Flüssigkeit in ein benachbartes Gefäß unmöglich gemacht wird.

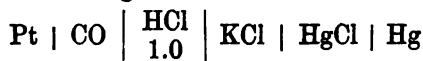
Bei diesen Messungen kam ein Uppenborngalvanometer von M. Th. EDELMANN in München zur Verwendung, das durch einen vorgeschalteten Ballastwiderstand meist von 7000—10000 Ohm mit einem Voltmeter umgewandelt wurde. Die Eichung wurde durch Vergleich mit Trockenelementen (Wattelement) vorgenommen, das von Zeit zu Zeit mit einem Clarkelement verglichen wurde.

Besonders bequem erwies sich später durch seinen hohen Wert ein kleiner Bleiakkumulator als Eichungselement.

POGGENDORF's Kompensationsmethode wurde nur in besonderen Fällen gebraucht, fast ausschließlich kam FECHNER's Methode zur Anwendung.

Das Einzelpotential des Kohlenoxyds.

Es wurde die Kette gemessen:



Eine völlige Konstanz der erhaltenen Werte konnte nicht erzielt werden. Die Spannung der Kette stellt sich sehr schwer ein. Erst nach stundenlangem Durchleiten der Gase erwiesen sich die Werte als einigermaßen konstant.

Es seien im folgenden die Resultate einiger Messungen mitgeteilt:

	Spannung der Kette	Potentialsprung Pt CO HCl	Temp.
1	0.071	-0.631	15°
2	0.11	-0.67	10°
3	0.099	-0.66	15°
4	0.088	-0.648	10°
5	0.103	-0.66	10—12°
6	0.046	-0.606	5°
7	0.17	-0.73	17—20°
8	0.14	-0.70	17—20°
9	0.15	-0.71	17—20°

Die Stromrichtung ging stets im Element vom Quecksilber zum Kohlenoxyd; zur Ermittlung des Kohlenoxydpotentials wurde die Spannung der Kette zu dem Werte für die Normalelektrode addiert. Für letztere wurde -0.56 angenommen, da die Chlorkaliumlösung normal war.

Einfluss einer Beimengung von Luft oder Sauerstoff

Die hier angeführten Versuche sind ausgeführt mit Gasen von verschiedener Reinheit. Das Kohlenoxydgas in Versuch 1 und 2 enthielt ca. 9 Volumprocente O_2 und 6.3 Volumprocente CO_2 . Beide Gase gelangten mit dem Kohlenoxyd an die Elektrode.

In Versuch 3 kam dasselbe Gas zur Verwendung, jedoch wurde das Kohlendioxyd durch Waschen abgefangen.

In Versuch 4 und 5 enthielt das Gas nur 1—2% Sauerstoff und war frei von Kohlendioxyd. Der Sauerstoff wurde teilweise durch Pyrogallussäure entfernt.

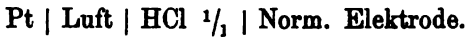
Das Gas des Versuches 6 war höchstens bis zu 1 Vol.-% mit Luft verunreinigt.

Es waren also bei diesen Versuchen die im Abschnitt: Darstellung des Kohlenoxyds u. s. w. oben erwähnten Vorrichtungen zur Reinigung des zugefügten Gases noch nicht in ihrem ganzen Umfange angebracht. Diese kamen aber im vollen Maße bei den 3 letzten Versuchen zur Anwendung.

Aus den 9 gegebenen Beobachtungen würde ein Potential von -0.67, für Pt | CO in $\frac{1}{2}$ -norm. HCl, gemessen gegen die Normalelektrode, resultieren.

elektrode resultieren. Es liegt aber wohl der Wert in Wahrheit zwischen 0.67 und 0.72, da die letzten Versuche am maßgebendsten sind, hier auch ein Überdiffundieren von KCl der Normelektrode in die Salzsäure und damit ein Fallen des Potentials ganz ausgeschlossen war.

Um nun den Einfluß abzuschätzen, den eventuell vorhandener Sauerstoff auf das Potential ausüben könnte, untersuchten wir zunächst die Kette



Stromrichtung im Element vom Quecksilber zum Platin. Spannung der Kette 0.426. Hieraus ergibt sich das Potential

$$\text{Pt} \mid \text{Luft} \mid \text{HCl } \frac{1}{1} = -0.99.$$

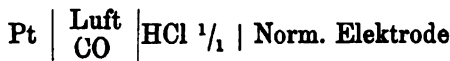
Reiner Sauerstoff ergab an unserer Elektrode: Stromrichtung in der Kette vom Quecksilber zum Platin; Spannung 0.553. Das Potential ist

$$\text{Pt} \mid \text{O}_2 \mid \text{HCl } \frac{1}{1} = -1.113.$$

Blieb der Apparat längere Zeit stehen ohne Quetschhahnverschluss zwischen dem Chlorkalium der Normalelektrode und der Salzsäure, die als Elektrolyt diente, so fielen die Werte für den beobachteten Potentialsprung ein wenig (—1.0 bis —0.9). Dies rührt davon her, daß Chlorkalium in die Salzsäure diffundiert. Der Potentialsprung $\text{Pt} \mid \text{O}_2 \mid \text{NaCl}$ ist von H. WEHRLIN im hiesigen Laboratorium zu ca. —0.90 bestimmt worden, was mit Obigem im Einklang steht.

Verschiedene Gemische von Luft und Kohlenoxyd ergeben Werte, die zwischen den hisher erwähnten Zahlen liegen.

In der Kette



ergab sich die Stromrichtung vom Quecksilber zum Platin. Spannung 0.15—0.18. Hieraus ergibt sich das Potential

$$\text{Pt} \mid \begin{array}{c} \text{Luft} \\ \text{CO} \end{array} \mid \text{HCl } \frac{1}{1} = -0.71 \text{ bis } -0.74.$$

Die folgende Zusammenstellung veranschaulicht diese Übergänge:

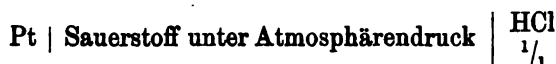
Sauerstoff und Luft	—1.1 bis —0.9,
Gemische von Luft und Kohlenoxyd	—0.74 bis —0.71,
reines Kohlenoxyd	—0.70 bis —0.60.

Man könnte nach dieser Zahlenreihe zu der Annahme geneigt sein, das Sauerstoffpotential gehe zurück, infolge Verdünnung des Sauerstoffes durch ein zweites indifferentes Gas, Kohlenoxyd, oder aber Kohlenoxyd liefere zugleich mit Sauerstoff an der Platinelektrode ein Potential. Dieses Mischpotential wäre alsdann eine Funktion der Lösungsdrucke von CO und von O₂.

Zunächst sei die erste Annahme besprochen, die sich rechnerisch überblicken läßt.

In diesem Falle müßte das Potential -0.75 ebenfalls ein Sauerstoffpotential sein. Der Verdünnungsgrad möge für diesen Fall berechnet werden.

Das Potential der Elektrode



ist gegeben durch die Formel

$$\pi_1 = 1/2 \frac{RT}{F} \ln \frac{P_1}{C},$$

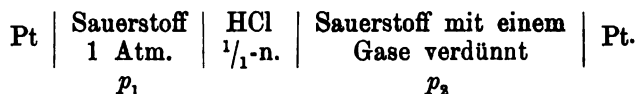
in welcher R die Gaskonstante, T die Temperatur in absoluter Zählung, P_1 den elektrolytischen Lösungsdruck des unter 1 Atmosphäre Druck stehenden Gases und C den osmotischen Druck der Sauerstoffionen in der Lösung, proportional der Ionenkonzentration, bedeutet.

Es möge nun der Partialdruck des Sauerstoffes durch ein indifferentes, beigemengtes Gas verringert werden, während der totale Druck des Gemisches stets 1 Atm. bleibt. Dann sei

$$\pi_2 = 1/2 \frac{RT}{F} \ln \frac{P_2}{C}.$$

π_2 ist das nun entstandene Potential bei dem dem Partialdruck des Sauerstoffes entsprechenden, jetzt vorhandenen Lösungsdruck P_2 , die Konzentration der Sauerstoffionen ist unverändert geblieben.

Denken wir uns nunmehr aus zwei derartigen Elektroden die Kette gebildet:



p_1 und p_2 seien die Gaspartialdrucke des Sauerstoffes, entsprechend dem jeweiligen Lösungsdruck P_1 und P_2 .

dünnten Sauerstoff zum konzentrierten Fließen, weil Sauerstoff ein negatives Ion an der konzentrierten Seite in Lösung ist. Die elektromotorische Kraft e ergibt sich zu

$$e = \pi_1 - \pi_2 = \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{p_2} - \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Hieraus ist

$$e = \pi_1 - \pi_2 = \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Die Arbeit, welche von dieser Kette geleistet wird, kann auch noch auf anderem Wege berechnet werden. Es wird Betätigung derselben Sauerstoff vom Partialdruck p_1 auf den Partialdruck p_2 auf isothermem und reversiblen Wege gebracht, wenn 1 g Mol. Sauerstoff dilatiert wird, die Arbeit gewonnen

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Diese Arbeit entspricht aber der elektrischen Energie, die ein 1 g Mol. Sauerstoff = O_2 mit 4 Valenzen in Lösung

Mithin ist

$$4Fe = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

und folglich

$$e = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Dies ergibt

$$\frac{1}{2} \ln \frac{p_1}{p_2} = \ln \frac{p_1}{p_2},$$

oder

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^2}{p_2^2}.$$

Wir können nunmehr in der Gleichung für die elektromotorische Kraft der Kette statt der Lösungsdrucke die Partialdrucke einsetzen und erhalten

$$e = \pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{p_1}{p_2}}.$$

Es ist nun gegeben π_1 , das Potential von reinem Sauerstoff (100%). p_1 dessen Partialdruck = 1 Atmosphäre.

Z. anorg. Chem. XX.

Je nachdem man π_2 oder p_2 als gegeben ansieht, läßt sich die eine oder die andere dieser beiden Größen berechnen.

Es möge nun hiernach die Zusammensetzung des Gasgemisches berechnet werden, welche, wie in obigen Versuchen nötig wäre, in unserer Reihe etwa das Potential -0.75 zu erzeugen.

Die Gleichung

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{p_1}{p_2}}$$

ergibt für $\pi_1 = 1$ (Sauerstoff in HCl) und $p_1 = 1$ Atm. und bei gleichzeitigem Einsetzen der Konstanten und Übergang zu dekadischen Logarithmen

$$\begin{aligned} 0.75 &= 1.1 - \frac{0.0002}{2} T \cdot \log \frac{1}{\sqrt{p_2}} \\ &= 1.1 + 0.0001 T \cdot \frac{1}{2} \log p_2, \end{aligned}$$

für $T = 300^\circ$ erhalten wir

$$\log p_2 = \frac{(0.75 - 1.1)2}{0.0001 \cdot 300} = -23.3.$$

Der Partialdruck des Sauerstoffes müßte also

$$p_2 = 10^{-23.3} \text{ Atm. betragen.}$$

Dieses Ergebnis entspricht aber in keiner Weise den analytischen Befunden. Wir treffen bei diesen vielmehr für das gewählte Potential $\text{Pt} | \text{CO} = -0.75$ durchaus endliche Mengen von Sauerstoff an. Die Erklärung, daß das Kohlenoxyd als ein ausschließliches und indifferentes Verdünnungsmittel für Sauerstoff bei den gemessenen Ketten wirken könnte, ist nach diesen Rechnungen als unhaltbar zu betrachten.

Die zweite Annahme schreibt dem Kohlenoxyd ein eigenes Potential zu. Sei dasselbe für reines Kohlenoxyd in $\frac{1}{1}$ -norm. HCl $= -0.67$ Volt.

Das Potential des Sauerstoffes $\text{Pt} | \text{O}$ in $\frac{1}{1}$ -norm. HCl, wobei der Sauerstoff durch Zerlegung von Natronlauge mittelst des elektrischen Stromes gebildet wurde, ergab konstant -1.113 Volt.

Aus diesen beiden Potentialen -1.113 und -0.67 wird infolge gleichzeitigen Aufleitens der beiden Gase auf dieselbe Platinelektrode ein Mischpotential resultieren.

NERNST¹ bestimmte die Potentialdifferenz, welche sich einstellt, wenn zwei Metalle von verschiedener Lösungstension gleichzeitig die Lösung verlassen. Es herrscht alsdann die Bedingung, daß die

¹ Zeitschr. phys. Chem. 22, 539.

Potentialdifferenz für jedes der abgeschiedenen Metalle gegen seine Ionen die gleiche sein muß. Wenn z. B. eine Lösung Zn- und Hg-Ionen in gleicher Konzentration enthält, so ist eine Zn-Amalgam-elektrode damit im Gleichgewicht, falls die Konzentration des Zinks in der letzteren im Vergleich zum Quecksilber verschwindend klein ist. Dieses Gleichgewicht der Ionenreaktion wird sich bei den gegebenen Körpern stets einzustellen suchen durch Veränderung der Amalgam- oder auch der Lösungskonzentration. Chemisch gesprochen bedeutet dies: Zn, zusammengebracht mit Quecksilbersalzen, fällt die letzteren und geht selbst in Lösung; es kann Quecksilber chemisch substituieren. Gase können das gleiche Verhalten zeigen, z. B. Cl und Br.

Anders wird die Sache, wenn die fraglichen Stoffe chemisch nicht substituierbar sind, was bei gleichionigen Stoffen der Fall sein kann, bei solchen mit entgegengesetzten (+ und -) Ionen stets der Fall sein wird. Alsdann würde z. B. eine mit zwei derartigen Gasen von verschiedenen Lösungsdrücken belegte Platinelektrode, in eine Flüssigkeit getaucht, welche diese Gase als Ionen enthielte, auch ein Potential zeigen. Die Größe des Potentials käme aber nicht dadurch zu stande, daß eines der Gase die Platinelektrode bis zu Spuren verläßt, wie oben Zn aus Zn-Amalgam bis zum Gleichgewicht der Ionenreaktion heraustritt, sondern ein Mischpotential wird sich bilden, weniger oder mehr von dem arithmetischen Mittel der beiden Einzelpotentiale verschieden, je nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Stoffe und anderweitig auftretende Faktoren weniger oder mehr verschieden sind.

Die Elektrode ist unter solchen Umständen aufzufassen wie ein System von zwei verschiedenen parallel geschalteten, elektromotorischen Kräften. CO- und O-Ionen, die gemeinsam eine mit CO und O beladene Platinelektrode bespülen, würden dann in dieser in dieser Weise ebenso aufzufassen sein.

Vielleicht steht mit dieser Anschauung im Einklang ein allmähliches Ansteigen des Pt | CO-Potentials beim Durchsaugen von Luft (um ca. 0.1 Volt), das noch weiter anstieg, als die Pt | CO-Elektrode frei 1 Stunde an der Luft lag (um weiter ein 0.1 Volt), während die Differenz zwischen Pt | O- und Pt | CO-Potential $1.1 - 0.67 = 0.34$ beträgt.

Als Parallelversuch diente die Beobachtung einer Platinelektrode, die mit Wasserstoff belegt war. Ihr Potential gegen H_2SO_4 wurde zu -0.3 Volt gemessen. Die Platinelektrode wurde an die Luft

der bis auf -0.10 gelangt war, als die Platinelektrode ohne weitere Wasserstoffzufuhr 4—5 Stunden in der verdünnten, nicht gegen die Luft abgeschlossenen Schwefelsäure gewesen war. Es bestand also das Bestreben, durch Diffusion von Luft in den Moor hinein und von Wasserstoff daraus weg Gleichheit des Gases im Moor mit der umgebenden Atmosphäre herzustellen. Sauerstoff kam mehr und mehr zur Geltung; ein Mischpotential ergab sich.

Bei einem zweiten Versuch, in dem Wasserstoff und Sauerstoff in ungefähr gleich starkem Gasstrom zugleich auf die Platinelektrode in $\frac{1}{1}$ -norm. HCl aufgeleitet wurde, ergab die Spannung der Kette

$$\text{Pt} \mid \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \mid \text{HCl} \mid \text{KCl} \mid \text{HgCl} \mid \text{Hg} = 0.58 \text{ Volt},$$

d. h.

$$\text{Pt} \mid \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \text{ in } \frac{1}{1} \text{ HCl} = -0.58 \text{ Volt}.$$

Es wurde nun dazu übergegangen, Ketten aus Kohlenoxyd und Sauerstoffelektroden zu kombinieren.

$$\text{Messung der Kette: Pt} \mid \text{CO} \mid \begin{array}{c} \text{HCl} \\ 1.0 \end{array} \mid \text{O} \mid \text{Pt}.$$

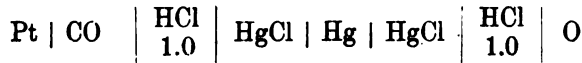
Die Messungen wurden zunächst in einem U-Rohr versucht. Hierbei ergab sich aber, daß der Sauerstoff in den CO-Schenkel hinüberdiffundiert, wobei große Mengen von CO_2 an der Elektrode gebildet werden. Der Apparat war in der Weise eingerichtet, daß das von der Elektrode abziehende Gas in Barytwasser geleitet werden konnte. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes erwies sich als sehr unregelmäßig. Zu diesen Schwierigkeiten kam auch die Unregelmäßigkeit in dem Stande des Niveaus, wenn das durchgeleitete Kohlenoxyd wieder in einem Gasometer aufgefangen werden sollte.

Es hatte bei dieser Kette den Anschein, als ob die Entwicklung von CO_2 stärker würde, wenn der elektrische Strom geschlossen ist.

Es ergaben sich folgende Werte:

Spannung der Kette:

0.547	26.75°	(im Thermostaten),
0.572	36.6—36.7°	(dieser Wert war nach
4 Stunden konstant).		

Messung der Kette:

Die Zusammenstellung dieser Kette wurde ausgewählt, um die Niveauschwankungen, welche beim Durchströmen von Gasen entstehen, und die Flüssigkeit von einem Schenkel zum anderen zu werfen, zu vermeiden.

Es kam folgender Apparat (siehe Fig. 2) zur Anwendung. Mittels Trichters wurde in das schmalere Mittelrohr (Schicht von ca. $1\frac{1}{2}$ cm Höhe), darüber ca. 1 cm Calomel mit $\frac{1}{1}$ -norm. KCl. Beiderseits auf die Calomelschichte HCl durchtränkter Wattepfropfen, zur Verhinderung der Durchströmung der übrigen Teile des Apparates durch Calomel, die sämtliche vier Rohre bis etwa $\frac{3}{4}$ ihrer Höhe, mit HCl gefüllt, die schmalen Mittelrohre durch gewöhnliche Kautschukpfropfen geschlossen, die weiten Seitenrohre durch Kautschukpfropfen, welche diese führen je zwei Gasleitungsröhrchen und der Drahtelektrode luftdicht in den Apparat.

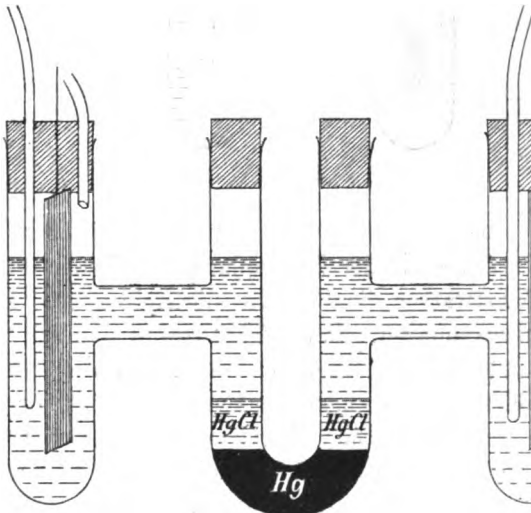


Fig. 2.

Auf diese Weise wurde die anodische von der Kathoden-Abteilung unabhängig, weil das Quecksilber durch die Niveauschwankungen ausglich.

Es wurde bei den folgenden Versuchen auf die Reinigung des Kohlenoxydgases geachtet. Dasselbe b

Die elektromotorische Kraft auch dieser Kette war mäßig.

Dies zeigen die folgenden Messungen:

$t = 23.25$. Spannung der Kette

Nach einiger Zeit wurde der Wert erhalten.

Dann

Die Kette wurde über Nacht abgeschlossen stehen gelassen. Die elektromotorische Kraft betrug am folgenden Morgen

Ersatz der Platinelektroden durch Kohle.

Von LUNGE ist eine Verbindung des Platinmoors oxyd beobachtet worden,¹ welche die katalytische Wirkung Substanz auf ein Gemenge von Äthylen und Wasserstoff zum Verschwinden brachte. Es entstand hiernach für den Fall der Gaskette die Frage, ob vielleicht die Ursache mäßigkeits der elektromotorischen Kraft einer mit CO beladene Platte auf die Bildung derselben Verbindung zurückzuführen würde. Um dies zu entscheiden, wurden in der Kette Elektroden durch solche von Kohle ersetzt.

Zur Verwendung kam Lichtbogenkohle von CONRAD BERG. Dieselbe ist eine Dochkohle ohne die Dochtfüllung durch die Kohle selbst die Gaszuführung vor sich geht. Eine Verbindung der Kohle mit dem Kohlenoxyd, analog Kohlenoxydverbindung, ist nicht anzunehmen.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Spannung der Kette

Die Kette zeigt also zunächst eine nur sehr geringe elektromotorische Kraft. Sie wird abgeschlossen 16 Std. stehen gelassen und zeigte dann

Hieraus ist zu entnehmen, daß die Kohlenelektroden sich viel langsamer mit Gas sättigen, als die Platinmoorelektrode. Nach weiteren 24 Stunden ist der Wert auf gestiegen.

Nach weiterem Zeitintervall wurde und schließlich erhalten.

¹ Z. anorg. Chem. 16, 50.

Es werden also mit Kohlenelektroden schliesslich annäherliche Werte erhalten, wie an Platinelektroden.

Eine Störung des Potentials durch die Bildung einer Platin-kohlenoxydverbindung findet nicht statt.

Langsam wächst die elektromotorische Kraft der Kette an, entsprechend der Langsamkeit, mit der die Kohlenelektrode sich sättigt, die für den vorliegenden Zweck aus recht ungünstigem (weil hartem) Materiale bestehen. Dem entspricht andererseits die Zähigkeit, mit der so gesättigte Elemente ihr Potential lange beibehalten.

Nach 10 Tagen betrug die Spannung der Kette 0.32—0.38 Volt, welche sich ziemlich gut erhielt.

Es wurde nun der gasdichte Verschluss der Kette geöffnet und Luft in die Kohlenoxydkammer geleitet. Die Spannung der Kette 0.36 Volt, zeigte also kaum einen Unterschied.

Die Kette wurde nun 2 Tage lang mit geöffneter Kohlenoxydkammer an der Luft stehen gelassen, die Spannung betrug dann 0.269 Volt.

Die letzten Versuche zeigen klar die Langsamkeit der Diffusion der Gase in Kohlenelektroden.

Mit Rücksicht auf das Ansteigen des Potentials beim Stehenlassen mit Kohlenelektroden unter Luftabschluss wurde derselbe Versuch mit Platinelektroden wiederholt. Zu diesem Zwecke war zunächst ein Kohlenoxydstrom mehrere Stunden durch das Element hindurchgeleitet. Dasselbe wurde dann gasdicht abgeklemmt.

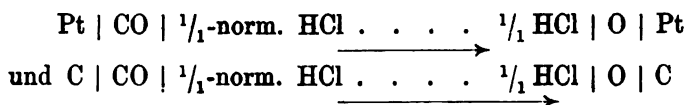
Die Spannung der Kette betrug:

nach $\frac{1}{2}$ tägigem Stehen	0.38 Volt,
am 2ten Tage	0.41 Volt,
nach $2\frac{1}{2}$ Tagen	0.41 Volt.

Am 3ten Tage wurde die Kohlenoxydelektrode geöffnet und nach $\frac{1}{2}$ Std. geöffnetem Stehen zeigte die Kette die elektromotorische Kraft 0.40 Volt, bei weiterem Durchsaugen von Luft fiel der Wert langsam und betrug nach verschiedenen Messungen . . . 0.32 Volt.

Die Kohlenoxydplatinelektrode wurde nun 1 Stunde lang an der Luft liegen gelassen und dann wieder in die Kette eingesetzt. Die elektromotorische Kraft derselben betrug jetzt 0.23 Volt.

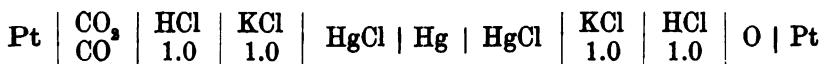
Wählen wir aus den eben angegebenen Werten der Spannung in der Kette:



etwa einen Mittelwert von 0.45 Volt, so würde dieser Wert von unserem Potential $\text{Pt} \mid \text{O}$ in $\frac{1}{1}$ -norm. HCl = -1.113 abgezogen, 0.56 Volt als Spannung für $\text{Pt} \mid \text{CO}$ in $\frac{1}{1}$ HCl ergeben, also entschieden niedriger als der Durchschnittswert von -0.67 bis -0.7, der bei Messung von $\text{Pt} \mid \text{CO}$ in HCl $\frac{1}{1}$ -norm. gegen die Normal-elektrode gefunden war. Hingegen ergibt die zuletzt gemessene Kette mit ihrer Spannung von 0.41 Volt den Wert $\text{Pt} \mid \text{CO}$ in HCl = -0.70 in völliger Übereinstimmung mit dem früheren Resultat.

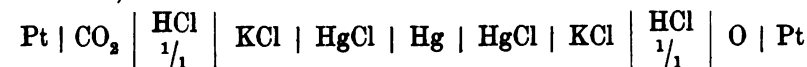
Einfluss einer Beimengung von Kohlendioxyd.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Kette



untersucht. Auf die Elektrode wurde ein Gemisch von CO_2 und CO von je ca. 50 Vol. % geleitet. Zur Ausführung des Versuches diente der Apparat Fig. 2. Salzsäure und Chlorkalium waren beiderseits, um allzu starkes Diffundieren zu verhindern, durch einen Wattepropf in den horizontalen Röhren des Apparates von einander getrennt. Das Chlorkalium wurde ohne besonderen Zweck, nur in Anlehnung an die OSTWALD'sche Normalelektrode gebraucht. Auch hier galt die gesamte Mittelpartie des Elementes ausschließlich als Niveausausgleicher. Die Spannung dieser Kette betrug zunächst 0.28 Volt, wuchs nach 1 tägigem Stehen auf 0.77 Volt und betrug nach 2 Tagen noch 0.74 Volt, nach 3 Tagen 0.64 Volt.

Um die Wirksamkeit des Kohlendioxyds für sich allein kennen zu lernen, kam die Kette



zur Untersuchung.

Die Kohlensäure wurde im KIPP'schen Apparat aus Marmor und Salzsäure entwickelt und gelangte zunächst ungewaschen in die Kette.

Nach 1 stündigem Einleiten von CO_2 betrug die Spannung der Kette 0.07 Volt.

Die Kette wurde über Nacht gasdicht abgeschlossen, die Spannung betrug am andern Morgen 0.202 Volt. (1)

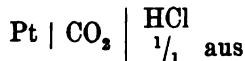
haftet, wird herausgenommen und gegläht, wieder in die Kette eingesetzt und neu mit CO_2 bespült. Nach 1 Stunde betrug die Spannung der Kette . . . 0.08 Volt.

Die Kette wurde über Nacht gasdicht abgeschlossen, die Spannuag betrug am andern Morgen 0.185 Volt. (2)

Nach weiteren 4—5 Stunden, während welchen CO_2 eingeleitet wurde, betrug der Wert . . . 0.20 Volt. (3)

Das CO_2 war durch Wasser gewaschen.

Die Richtung des Stromes ging in der Kette von CO_2 zu O. Es berechnet sich der Wert des Potentialsprunges



1. zu -0.911 , 2. zu -0.928 , 3. zu -0.910 ,

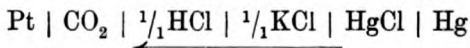
wobei die Potentialdifferenz $\text{Pt} \mid \text{O}$ in $1/1$ -norm. HCl zu -1.113 angenommen wurde, ein Wert, der sich, wie schon oben bemerkt ist, bei der Messung $\text{Pt} \mid \text{O}$ in $1/1$ -norm. $\text{HCl} - 1/1$ -norm. $\text{KCl} \mid \text{HgCl} \mid \text{Hg}$ (also gegen die OSTWALD's Normalelektrode) für Stunden konstant ergab.

Stellung des Kohlenoxydpotentials.

Nachdem es nach den voranstehenden Versuchen den Anschein hat, als ob den Kohlenoxydgase an einer Platinmoorelektrode doch eventuell ein eigentümliches Potential zuzuweisen sein würde,¹ zielten die folgenden Versuche darauf ab, zu untersuchen, ob einem solchen eine wenigstens einigermaßen plausible Stellung in der Reihe ähnlicher chemischer Substanzen zukommen würde.

Es wurden daher eine Reihe von Messungen ausgeführt in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie von den Potentialen verschiedener ähnlicher Stoffe.

1. $\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in $1/1$ -norm. HCl gegen die OSTWALD'sche Normalelektrode.



Spannung = 0.386. Der Kohlensäurestrom geht die ganze Nacht durch den Apparat 0.26. Die HCl - und KCl -Flüssigkeiten stehen übrigens, wie es stets bei diesen Beobachtungen der Fall ist, nur für den kurzen Augenblick der Messung in Verbindung. Siehe

¹ Nicht zu vergessen ist, daß hier ein wohldefinierter Elektrolyt, betreffend eventueller Kohlenoxydionen nicht vorlag.

Fig. 1 und Text dazu. $\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in $\frac{1}{1}$ -norm. HCl ergiebt -0.846 Volt und -0.83 Volt.

2. $\text{Pt} \mid \text{CO}_2 \mid \frac{1}{1}$ -n. Oxals. $\left| \frac{1}{1} \text{HCl} \mid \text{Hg} \mid \frac{1}{1} \text{HCl} \mid \frac{1}{1}$ -n. Oxals.

Spannung der Kette = 0.76 .

$\text{Pt} \mid \text{H}$ in $\frac{1}{1}$ Oxalsäure = -0.221 angenommen, er

$\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in $\frac{1}{1}$ -norm. Oxalsäure: -0.98 .

3. $\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in $\frac{1}{1}$ -norm. Oxalsäure gegen die Ostwald'sche Normalelektrode:

Es ergibt sich für

$\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in $\frac{1}{1}$ -norm. Oxalsäure -0.98 Volt -0.97 Volt

4. Bedeutend kleiner ist das Potential $\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in KCl . Eine Verunreinigung der Oxalsäure durch hineindiffundiertes CO ließ das Potential $\text{Pt} \mid \text{CO}$ in $(\text{COOH})_2$ auf -0.67 sinken. $\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in $\frac{1}{1}$ -norm. KCl (OSTWALD's Normalelektrode) Spannung -0.0024 Volt, d. h. $\text{Pt} \mid \text{CO}_2$ in $\frac{1}{1}$ -norm. HCl = $-$

5. $\text{Pt} \mid \text{CO}$ in $\frac{1}{1}$ -norm. KCl (gegen die Normalelektrode) Potential ergibt sich zu -0.58 Volt, denn die Spannung $\text{Pt} \mid \text{CO} \mid \frac{1}{1}$ -norm. $\text{KCl} \mid \text{HgCl} - \text{Hg}$ beträgt 0.02 .

6. $\text{Pt} \mid \text{CO}$ in $\frac{1}{1}$ -norm. Oxalsäure (gleichfalls gegen die Normalelektrode) ergab die Werte -1.2 ; -1.11 ; -1.26 Volt.

7. $\text{Pt} \mid \frac{1}{1}$ -n. Oxalsäure $\mid \text{KCl} \frac{1}{1}$ -n. $\mid \text{HgCl} \mid \text{Hg}$ ergab eine Spannung 0.441 Volt, daraus Einzelpotential $\text{Pt} \mid \frac{1}{1}$ -norm. Oxalsäure -1.01 Volt.

Es war also das Potential der Oxalsäure durch Einwirkung von Kohlenoxyd weiter angestiegen. Ein theoretischer Grund konnte nicht angegeben werden. Bei der Kohlensäure in KCl (Versuch III und IV) könnte man etwa auf ein Mischpotential von Oxalsäure und der Kohlensäure schließen. Den Hauptantheil der Elektricitätsbeförderung würden alsdann die Ionen haben, welche die Oxalsäure liefert.

8. $\text{Pt} \mid \frac{1}{1}$ -norm. Formaldehyd in Wasser = $-$

Spuren von Sauerstoff auf die Elektrode geleitet, erhöhte das Potential auf -0.44 Volt. Überhaupt zeigt sich das Potential sehr unbeständig, entsprechend der großen Oxydationsfähigkeit der Aldehyde.

9. $\text{Pt} \mid \text{Ameisensäure (verdünnt)} = $-$$

Es war der Zweck, bei der Feststellung all dieser Versuche

Potentiale, eine Einsicht zu gewinnen über das Verhalten von Körpern, in denen die Atomgruppe CO vorkommt, gewissermaßen reduziert oder weiter oxydiert. Man kann die erhaltenen Resultate in folgende Übersicht bringen.

	Reduktion	Potential in V.
HCOH in aqua dest.	↑	-0.26
HCOOH verdünnt		-0.37
CO in KCl		-0.58
CO in HCl		-0.67 bis -0.7
CO ₂ in HCl		-0.91 bis -0.92
CO ₂ in Oxalsäure		-0.98
Oxalsäure $\frac{1}{1}$ -norm.	↓	-1.01
	Oxydation	

Hierbei zeigt sich ungefähr, daß die immer mehr und mehr oxydierten Körper ein immer tieferes Potential besitzen. In der Richtung des Pfeiles nach abwärts liegt der steigende Oxydationszustand, in umgekehrter Richtung derjenige der Reduktion.

Versuche mit anderen Körpern ergaben Resultate, die jedoch mit dieser kleinen Tabelle nicht im Einklang stehen. So wurden folgende Einzelpotentiale gegen die Normalelektrode gemessen:

Äthylalkohol ca. 3 fach normal

in $\frac{1}{1}$ -norm. HCl, unmittelbar zu Beginn
der Mischung, d. h. vor der Esterbildung = -0.99.

Methylalkohol, ca. 5 fach normal

in $\frac{1}{1}$ -norm. HCl u. s. w., wie vorher . = -1.02.

Das Potential hat Neigung (beim Stehen der Mischung, also durch Esterbildung und Oxydation), zu wachsen.

In Übereinstimmung mit der Tabelle hätten diese Körper ganz zu Anfang stehen sollen.

Das Glyoxalpotential: Pt $\begin{array}{c} \text{COH} \\ || \\ \text{COH} \end{array}$ war zwischen CO und HCOOH erwartet.

Es ergab sich aber ca. $\frac{1}{2}$ -norm. in Wasser gelöst
und mit Schwefelsäure angesäuert zu = -0.88.

Dasselbe ca. $\frac{1}{14}$ -norm. = -0.94.

Über den exzeptionellen Wert von CO in Oxalsäure = -1.2 ist oben gesprochen.

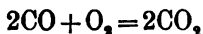
Chemische Verdünnungspotentiale.

Will man dem Kohlenoxyd als solches nicht eine ionenbildende Kraft zuschreiben, so bleibt noch die Möglichkeit zu erörtern, das

erhaltene Potential als ein „chemisches Verdünnungspotential“ aufzufassen.

An der Hand einer einfachen Berechnung liefs sich zeigen, dafs das Potential $Pt \left| \begin{smallmatrix} O \\ CO \end{smallmatrix} \right.$ in dem oben besprochenen Falle nicht ein blofses Sauerstoffpotential sein konnte, bei dem CO die Rolle eines mechanischen Verdünnungsmittels spiele. Dazu war die Menge des Sauerstoffes, die zugleich mit CO auf die Platinelektrode geleitet wurde, bei weitem zu grofs.

Wohl aber erlaubt dieser Vorgang noch eine andere Deutung, die mit der ersteren Verwandtes hat. Auch hier würde an der Anode der Sauerstoff verdünnt. Nur — und das ist der charakteristische Unterschied — wäre die Verdünnung hervorgerufen durch die chemische Verbindung von CO und O an der Elektrode nach der Gleichung



bis zum Gleichgewicht



und sie müfste danach einen ungeheuren Grad erreichen.

Ersetzen wir in letzterer Gleichung die Gase CO, O, CO₂ durch ihre bezüglichen Drucke p_{CO} , p_O , p_{CO_2} , so gilt

$$\frac{p_{CO}^2 p_O}{p_{CO_2}^2} = \text{Konstante}. \quad (1a)$$

CO hat hierbei alsdann auch kein spezifisches Potential ebensowenig CO₂.

Bei der Überführung eines Grammmoleküls O₂ vom Druck einer Atmosphäre zu dem Partialdruck p_O in der Gleichung (1) würde Energie frei nach der Gleichung

$$E = RT \ln \frac{1}{p_O}, \quad (2)$$

worin wieder T die absolute Temperatur $R=1.98$ ist; mit dieser Konstante wird die Arbeit in Grammcaldorien gemessen.

Diese Energie gewännen wir alsdann als elektrische. p_O ist zu berechnen.

BUCHERER bestimmte¹ nach den Angaben von DEVILLE den Bruchteil der dissoziierten Kohlensäure bei 0° C. zu

$$\frac{1.58}{10^{34.86}}$$

¹ *Elektrotechn. Zeitschr.* 1895, 502.

In Gleichung (1) ist p_{CO} der Partialdruck von CO praktisch gleich 1 Kohlenoxyd wird ja auf die Platinelektrode im Gasstrom von 1 Atmosphäre geführt.

CO_2 bildet sich in endlicher Menge durch Vereinigung von CO und dem durch den Elektrolyten herbeigeführten Sauerstoff. (Über Bildung von CO_2 siehe die vorhergehenden Versuche.) Der Partialdruck dieses Gases p_{CO_2} ist daher eine endliche Zahl unter 1, vielleicht $1/4$ oder dergleichen. Wir setzen ihn gleich 1 und zeigen an, daß diese Ungenauigkeit nicht weiter von Belang ist.

Infolge Gleichung (1) gilt nun nach dem GULDBERG-WAAGESchen Massenwirkungsgesetz

$$p_{\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}^2 = K p_{\text{CO}_2}^2,$$

worin K den Gleichgewichtskoeffizienten der angegebenen Reaktion bei 0° bezeichnet.

Die Größen p_{CO} und p_{CO_2} fallen aus (2) heraus, da wir beide gleich 1 setzen, so daß

$$p_{\text{O}} = K.$$

K läßt sich dann einfach aus den DEVILLE-BUCHERER'schen Zahlen berechnen. CO_2 steht in der zitierten Abhandlung praktisch unter 1 Atm. Druck, CO unter $\frac{1.58}{10^{34.86}}$ und O_2 unter dem Druck

$\frac{1}{2} \frac{1.58}{10^{34.86}}$, also nach dem GULDBERG-WAAGESchen Gesetz

$$K = \left(\frac{1}{2} \frac{1.58}{10^{34.86}} \right) \cdot \left(\frac{1.58}{10^{34.86}} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1.58}{10^{34.86}} \right)^3.$$

In unserem Falle müssen wir somit den Druck des durch Dissoziation gebildeten Sauerstoffes gleich dieser Zahl setzen

$$p_{\text{O}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1.58}{10^{34.86}} \right)^3$$

und Gleichung (2) nimmt die Form an:

$$E = 1.98 \cdot 243 \ln \frac{2 \cdot 10^{104.58}}{1.58^3}.$$

Die Spannung im Element ist demnach

$$\pi = \frac{1.98 \cdot 273}{4 \cdot 23039} \ln \frac{2 \cdot 10^{104.58}}{1.58^3} \text{ Volt},$$

das ist $\pi = \frac{0.0002}{4} T \log_{10} \frac{2 \cdot 10^{104.58}}{1.58^3} \text{ Volt} = 1.46 \text{ Volt}.$

Ein oberflächlicher Blick auf unsere Formel zeigt jetzt auch, daß wir den endlichen Partialdruck der Kohlensäure gleich 1 setzen

konnten. Sei er in Wirklichkeit $=a$, so hätten wir streng genommen $\frac{a^2 \cdot 2 \cdot 10^{104.68}}{1.58^3}$ nehmen müssen; das ergäbe eine Zahl, die an unserm Resultate 1.46 Volt etwa erst die zweite, vielleicht die erste Decimale hinter dem Komma ändern würde.

Möglich im Falle unserer Annahme wäre ja noch immerhin, daß der Sauerstoff mit größerer Geschwindigkeit der Platinelektrode zugeführt würde, als in jedem Augenblicke von dem Kohlenoxyd zur Bildung von CO_2 verbraucht wird, und ein zweiter Faktor könnte die Geschwindigkeit sein, mit der neues CO an Stelle des verbrauchten aus der umgebenden gasgesättigten Flüssigkeit in den Platinmohr eintritt.

Berechnet man nach dem FARRADAY'schen Gesetz die Menge Sauerstoff, welche pro Sekunde der Platinelektrode zugeführt wird bei einer Spannung von 0.5 Volt und einem Totalwiderstand von 10000 Ohm, wie er etwa bei unseren Versuchen gebraucht wurde, so ergibt sich $4 \cdot 10^{-9}$ g Sauerstoff. Falls Platinmoor etwa das Hundertfache seines Volumens an CO absorbierte, würde bei den Dimensionen der Elektrode und der Dicke des Moors in mm (60×10 und 10^{-2}) das Gewicht des absorbierten Kohlenoxyds $15.6 \cdot 10^{-4}$ g betragen. Zu diesen Zahlen treten alsdann die verschiedenen ebenerwähnten Reaktionsgeschwindigkeiten im Falle einer Berechnung.

Aus dem Partialdruck des Sauerstoffes zu $10^{-104.68}$ ergab sich bei unserer Auffassung als Spannung der Kette 1.46 Volt.

Sauerstoffatome in der Form von Ionen werden zuwandern, solange das Element geschlossen ist. Das Element polarisierte sich stets sehr schnell; während der 20—30 Sekunden der Messung ergab sich experimentell, wie angegeben wurde, ein Potential, das etwa zwischen den Werten 0.45 und 0.5 schwankte. Damit würde alsdann gesagt sein, daß aus den beiden verschiedenen Geschwindigkeiten der Sauerstoffzufuhr und der Sauerstoffverbrennung zunächst eine diesem Potential entsprechende Sauerstoffmenge an der Elektrode resultieren würde. Ihr Partialdruck müßte, wie ein Blick in die obige Rechnung ergibt, um 10^{-36} herum schwanken. Ist das Element länger in Thätigkeit, so steigt der Partialdruck des Sauerstoffes an der Platin-CO-Elektrode und dementsprechend nimmt die Spannung des Elementes ab. Das Element polarisiert sich.

In der oben besprochenen Kette $\text{Pt} \mid \text{CO}_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{O} \mid \text{Pt}$ würde sich in der Anode CO_2 nach Gleichung (1) zu sehr kleinem Teile zersetzen. Wir haben hier keine endliche Menge von CO,

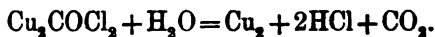
infolgedessen muß in der Gleichung (1a) der Faktor p_{CO}^2 bedeutend kleiner, p_{O} aber bedeutend größer werden, die Spannung der Kette also abnehmen. Das ist in der That der Fall.

Doch läßt uns die Kette $\text{Pt} \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO}_2 \end{array} \dots \text{O} \mid \text{Pt}$ mit ihren kleinen und dann sehr großen Werten gegenüber dieser Theorie im Stich. Sie ist hier gleichwohl mitgeteilt, da es nicht ausgeschlossen wäre, damit Einsicht in die Wirksamkeit anderweitiger Gasketten zu bekommen.

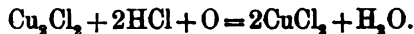
II. Versuche über das BORCHERS'sche Element.

Das BORCHERS'sche Gaselement hatte ursprünglich folgende Form. Ein Glasgefäß wurde durch zwei Glasplatten, welche nicht ganz auf den Boden reichten, in drei Zellen geschieden. In die beiden äußeren Abteilungen wurden Kupferrohre zum Einleiten des Kohlenoxyds eingehängt; in die mittlere Abteilung tauchte eine Kohlenglocke ein, welcher Luft zugeleitet wurde. Als Elektrolyten dienten Kupferchlorürlösungen. Die Kohlenoxydzellen waren vor Luftzutritt durch Deckel geschützt.

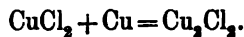
Die Meinungen über die Ursachen der Wirksamkeit eines solchen Elementes sind geteilt. Es soll hier nicht auf alle in dieser Beziehung ausgesprochenen Ansichten eingegangen werden. BORCHERS nahm an, daß die Wirksamkeit des Elementes darin besteht, daß bei der Berührung von Kohlenoxyd mit Kupferchlorürlösungen eine Verbindung der Formel Cu_2COCl_2 entsteht und daß solche die Neigung zeigt, mit Wasser zu zerfallen, nach der Gleichung:



Auf der anderen Seite ist Sauerstoff bestrebt, das Chlorür zu oxydieren:



Nach Aufnahme des Kohlenoxyds auf der einen Seite und des Sauerstoffs auf der anderen, wird zwischen dem durch Kohlenoxyd in Abscheidung begriffenen Kupfer und dem durch Luftsauerstoff in Bildung begriffenen Kupferchlorid das Bestreben der Rückbildung von Kupferchlorür hervortreten:



Gegen diese Ansicht ist von verschiedenen Seiten eingewandt worden, der elektrische Strom im BORCHERS'schen Gaselement rüh-

von einer Corrosion der Kupferröhren her, während obige Gleichungen darin nicht stattfänden.

Wenngleich nun die verschiedenen Autoren ihre Meinung vielfach mit der Mitteilung experimentellen Materials verbunden haben, so schien es wünschenswert, im Anschluß an die gewonnenen Erfahrungen über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxyds an der Platinplatte nunmehr einige orientierende Versuche dieser Wirksamkeit in einer Kupferchlorürlösung zu unternehmen.

Der Grundgedanke derselben war, von den Platinelektroden ausgehend durch allmähliche Auswechslung der einzelnen Bestandteile schliesslich zum Aufbau des BORCHERS'schen Gaselementes zu gelangen, unter gleichzeitiger messender Verfolgung, was die Auswechslung der einzelnen Bestandteile jedesmal bewirkt, wie dies übrigens von MOND einerseits und TATLOW andererseits in ähnlicher Weise bereits geschehen ist.

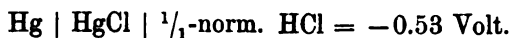
Es sollte zunächst das Potential einer platinirten Platinplatte in Kupferchlorürlösung gegen die Normalelektrode bestimmt werden. Wenn auch hierbei eventuell nicht ohne weiteres der wirklich richtige Wert für diese Elektrode zu erwarten war,¹ so konnte die Messung doch dazu dienen, relativ die Potentiale Platin in Kupferchlorürlösung ohne Kohlenoxyd und mit Kohlenoxyd zu ermitteln, und so den Unterschied zu erfahren, den das Einleiten von Kohlenoxyd ausmacht. Die Kupferchlorürlösung bei allen folgenden Versuchen war auf folgende Weise hergestellt. Es wurde Cu_2Cl_2 zusammen mit metallischen Kupferstreifen und konz. Salzsäure in einer gut verkorkten Literflasche aufbewahrt. Bei längerem Stehen wird aus dem überschüssigen Kupfer Kupferchlorür gebildet, die Salzsäure wird aufgezehrt, so daß die schmutzig braune Farbe der Cu_2Cl_2 -Lösung verschwindet und stark verdünnter, wasserklarer Salzsäure weicht.

Es ist deshalb nötig, im Falle neuen Bedarfs zunächst konz. Salzsäure zuzugeben und bevor man die zum Gebrauche nötige Menge der Lösung abgießt, tüchtig zu schütteln. Ein auf dem Glase befestigter graduierter Papierstreifen, der es möglich macht, die Standhöhe der Flüssigkeit vor und nach der Zugabe der konz. Salzsäure abzulesen, sowie die bekannte Konzentration der letzteren lassen alsdann die jedesmalige ungefähre Säurekonzentration der neu gebildeten gesättigten Kupferchlorürlösung leicht angeben.

¹ Vergl. BANCROFT, *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 293.
Z. anorg. Chem. XX.

Wurde Kohlenoxyd in die Kupferchlorürlösung eingepreßt, so hatte es stets zuvor Natronlauge und Pyrogallussäure zwecks Reinigung passiert.

Die Kupferchlorürlösung läßt sich nun nicht gut gegen die OSTWALD'sche Normalelektrode mit ihrer KCl-Lösung bestimmen, da Kaliumchlorid das Kupferchlorür sofort ausfällt und unangenehme Komplikationen eintreten. Es war daher nötig, eine besondere Normalelektrode zu konstruieren:



Diese Spannung ergab sich bei mehrfach wiederholten Messungen gegen die OSTWALD'sche Elektrode als vollständig konstant.

Gegen diese Elektrode wurde Pt | Kupferchlorürlösung geschaltet. Der Apparat hierfür entsprach der OSTWALD'schen Normalelektrode, ein starkrandiges Standglas, am Boden eine Quecksilberschicht, darüber HgCl und bis zu $\frac{3}{4}$ Höhe $\frac{1}{1}$ -norm. HCl. Auf den Rand des Gefäßes ist ein kleiner Pfropfen aufgedreht. In seiner Mitte ist das Glasrohr festgeklemmt, welches bis zum Quecksilber führt und den Kupfer- resp. Platinleitungsdraht gegen die umgebende Flüssigkeit isoliert. Ein zweiter flacher Pfropfen schließt das Standglas. Neben einem seitlichen halbkreisförmigen Ausschnitt für jenen kleinen Pfropfen sind in ihm zwei Löcher angebracht. Das eine dient zur Herstellung der einfachen Kommunikation mit dem Inneren, zum Auffüllen der HCl u. s. w., wenn der Apparat im Gebrauch ist. Für gewöhnlich ist es zugedreht. Durch das

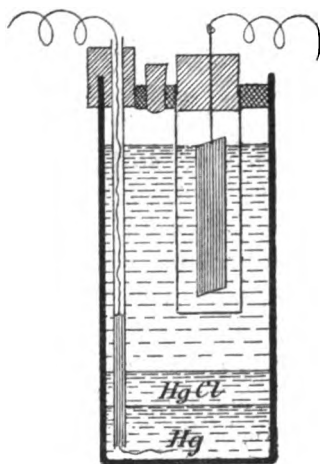


Fig. 4.

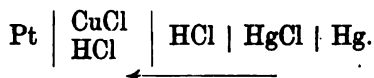
zweite ist ein Thoncylinder gepreßt (Höhe 9 cm Durchmesser $2\frac{1}{2}$ cm). Er birgt die Kupferchlorürlösung. Am oberen Rande aufgestrichenes Paraffin, und ein Kautschukpfropfen, durch den der Stiel der Platinelektrode als zweiter Pol des Elementes luftdicht hindurchgeht, verhindert Zutritt von irgend welchem Sauerstoff.

Der zweite flache Pfropfen umhüllt den Cylinder wie ein weiterer Kragen, er muß leicht mitsamt dem Cylinder auf das Standglas aufzusetzen und davon abzunehmen sein. Denn beim Gebrauch der Kette zeigte sich bald der Übelstand, daß Cu_2Cl_2 in die $\frac{1}{1}$ -norm. HCl hineindiffundiert und hier mit grüner Farbe basisches Kupfer-

chlorid bildet. Die Kette zeigte später ein ganz unregelmäßiges Verhalten. Um das zu vermeiden, muß nach jedesmaliger Messung die Kupferchlörürlösung entfernt werden. Am einfachsten ist es, den Thoncyylinderinhalt in einen Kolben zu gießen und hier verschlossen aufzubewahren. Auf diese Weise lassen sich beliebig viele Messungen mit derselben Lösung machen, gleichgültig ob dieselbe mit Kohlenoxyd gesättigt ist oder nicht. Die resp. Sättigung der Kupferchlörürlösung mit Kohlenoxyd muß natürlich dementsprechend gesondert von der Normalelektrode vollzogen werden.

Um sicher zu sein, daß die mit Kohlenoxyd gesättigte Lösung nach mehreren Messungen noch genügend Gas absorbiert enthielt, wurde eine Probe derselben in einem sehr kleinen, bis fast zum Rande gefüllten Erlenmeyer'schen Kölbchen aufs kochende Wasserbad gestellt. Auf das Kölbchen war ein langes Glasrohr vermittelt Kautschukpfropfens aufgesetzt. Derartig wurde dem bei der Erwärmung der Lösung aufsteigenden Gase ein schnelles Entweichen und Vermischen mit der Luft unmöglich gemacht. Beim raschen Entfernen des Kautschukpfropfens brachte ein brennender Span in dem Kölbchen eine kleine Explosion hervor, mit der charakteristischen blauen Flamme des Kohlenoxyds.

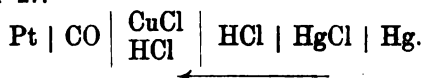
Versuch 1.:



Die Messung der Kette ergab 0.18, und demgemäß berechnet sich das Potential einer Platinplatte gegen Kupferchlörürlösung zu
— 0.71 Volt.

Die Messung wurde hier wie in allen folgenden Fällen bei offener Kette gemacht.

Versuch 2.:



Die Messung der Kette ergab 0.19—0.25, und demgemäß berechnet sich das Potential der mit CO beladenen Platinplatte gegen die Kupferchlörürlösung zu — 0.78 bis — 0.72 Volt.

Das Potential der Platinplatten in Kupferchlörürlösung war also dasselbe, gleichgültig ob die Lösung Kohlenoxyd enthält oder nicht. Daß sie wirklich etwaigenfalls mit CO genügend erfüllt war, wurde, wie kurz vorher geschildert, mit der Flammenreaktion des

Kohlenoxyds auf dem Wasserbad nach gethaner Messung wiederholentlich nachgewiesen.

Hierdurch scheint es wohl durchaus festgestellt zu sein, daß das Einleiten von Kohlenoxyd in eine Kupferchlörürlösung eine Potentialänderung derselben nicht oder in keiner nennenswerten Weise hervorbringt. Es sollte nun doch wenigstens dasjenige Potential des Kohlenoxyds, welches die damit gesättigte Platinplatte für sich allein giebt, zum Ausdruck kommen. Jedoch ist aber gerade bei Anwendung dieses Gesichtspunktes eine Potentialänderung nicht zu erwarten, da zufälligerweise diese beiden Potentiale sehr nahe an einander liegen.

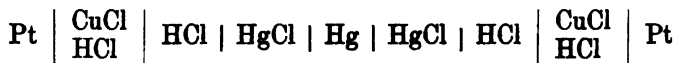
Der Wert $\text{Pt} \mid \text{CO} \mid \text{HCl}$ beträgt rund -0.65 Volt, ist also von dem Werte $\text{Pt} \mid \begin{array}{c} \text{CuCl} \\ \text{HCl} \end{array} \mid = -0.71$ nicht sehr verschieden. Demgemäß sind diese Versuche nicht dafür entscheidend, ob dem Kohlenoxyd in der Kupferchlörürlösung eine besondere elektromotorische Wirksamkeit zukommt.

In den folgenden Fällen, in denen es sich um die Zusammensetzung von Elementen handelt, kam der Apparat Fig. 3 wieder zur Anwendung, mit der Einschaltung der Mittelelektrode



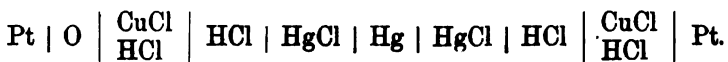
zur mechanischen und chemischen Trennung von Anoden- und Kathodenraum und zum Schutz gegen Niveauschwankungen, wie sie durch Einleitung von Gasen (hier CO , O_2 u. s. w.) entstehen. Ein Überlaufen der HCl aus der Mittelelektrode in die resp. Flüssigkeiten in den Seitenschenkeln wird durch Wattepfropfen in den Horizontalröhren des Apparates verhindert.

Versuch 3. Es ergab zunächst die elektromotorische Kraft der Kette:



den Wert Null, wie erwartet.

Versuch 4:

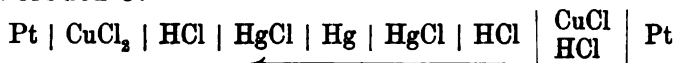


In das Element wurde also jetzt Sauerstoff eingeleitet. Die elektromotorische Kraft desselben begann, sie betrug ca. 0.06 Volt.

Es ist klar, daß sich hierbei die Kupferchlörürlösung oxydieren muß. Da dieselbe sehr konzentriert war, ist ein Ende dieser Re-

aktion auf diese Weise nicht abzusehen gewesen, der nächste Schritt war daher der, die Kette:

Versuch 5:



direkt zu messen, d. h. die Kupferchlörürlösung, die durch Sauerstoff teilweise oxydiert ist, durch eine vollständige Kupferchloridlösung zu ersetzen.

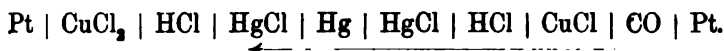
Die Kette hat den Wert 0.16 Volt.

Die Grenzen, zwischen welchen eine Kette aus Kupferchlörür mit unangreifbaren Elektroden beim einseitigen Einleiten von Sauerstoff schwanken wird, betragen also 0—0.16 Volt.

An dieser Stelle möchte die Bemerkung Platz finden, daß sich aus der Kette 5 unter Zugrundelegung des in Versuch 1 gefundenen Einzelpotentials der Elektrode $\text{Pt} \mid \text{CuCl} \mid = -0.71$ für die Elektrode $\text{Pt} \mid \text{CuCl}_2$ das Potential -0.55 berechnet, in bester Übereinstimmung mit dem von BANCROFT gefundenen Werte -0.56 . Durch direkte Messung gegen eine Normalelektrode ist, das sei erwähnt, dieser Wert hingegen nicht zu erhalten. Das Potential $\text{Pt} \mid \text{CuCl}_2$ in HCl schwankte alsdann zwischen -0.8 und -1 .

Der Strom in Kette 5 geht im Element vom Chlörür zum Chlorid. Die positive Elektrizität strömt also außen von der Chloridelektrode zur Chlörürelektrode. Das bedeutet, daß an der Chloridelektrode die zweiwertigen Cu^{++} -Ionen eine Ladung abgeben und sich in einwertige Cu^+ -Ionen verwandeln, während gleichzeitig an der Chlörürelektrode Cu^+ -Ionen in Cu^{++} -Ionen sich verwandeln. Eine solche Kette funktioniert in der Weise, daß schliesslich an beiden Elektroden ein Gemisch von Chlörür und Chlorid entsteht, solange, bis nach Herstellung der entsprechenden Konzentrationen die elektromotorische Kraft aufhört.

Versuch 6:



In die Kupferchlorid-Kupferchlörürkette wird jetzt Kohlenoxyd geleitet. Dieser Versuch entspricht nunmehr (nach den vorangehenden Auseinandersetzungen) völlig dem BORCHERS'schen Gaselement, wenn man es mit unangreifbaren Elektroden betreibt, denn wir können, wie wir gesehen haben, die Kupferchloridlösung als eine

Kupferchlortürlösung auffassen, in welche Sauerstoff eingeleitet wird; die Wirksamkeit der ersteren ist dann nur höchstens noch etwas bedeutender.

Die elektromotorische Kraft der Kette betrug . . 0.135 Volt. Die Stromrichtung in der Kette geht vom Kupferchlortür zum Chlorid, ganz entsprechend der Kette 5. Die elektromotorische Kraft der Kette ist als identisch mit derselben Kette anzusehen, der Unterschied von 0.025 ist kaum ins Gewicht fallend. Dies stimmt auch durchwegs mit der Erfahrung der Versuche 1 und 2, wonach das Einleiten des Kohlenoxydgases gar keinen Unterschied im Potential ausmacht.

Mit unangreifbaren (Platin-) Elektroden ist, dies folgt aus dem Vorstehenden, somit in dem Elemente Kupferchlortür, in welches einerseits Sauerstoff, andererseits Kohlenoxyd geleitet wird nicht mehr als ca. 0.1—0.5 Volt zu erzielen.

Eine, dieser ähnliche Kette, nämlich:

Kohle | Luft | CuCl | HCl | CuCl | CO | Kohle,

wurde von MOND gemessen, er fand 0.0015 Volt. Dieser viel geringere Wert mag, wie bei Kette 4 und 5 bemerkt, davon herrühren, daß die Oxydation des Kupferchlortürs nur langsam in Kupferchlorid vor sich geht. Hingegen fand TATLOW bei der von ihm gemessenen Kette

Kohle | CuCl₂ | HCl | CuCl | CO | Kohle

den Werth 0.2 Volt in ungefährer Übereinstimmung mit diesen Versuchen.

In dem BORCHERS'schen Elemente sind aber Kupferelektroden vorhanden und demgemäß wenden sich die folgenden Versuche nunmehr zur allmählichen Substituierung von Kupferelektroden unter steter Verfolgung der einzelnen hierbei auftretenden Änderungen.

Versuch 7:

Cu | CuCl₂ | HCl | HgCl | Hg | HgCl | HCl | CuCl | Pt.

Zunächst wurde das Platin der Sauerstoffelektrode (Kupferchlorid = Kupferchlortür + Sauerstoff) substituiert.

Die elektromotorische Kraft des Elementes erhöht sich sofort und ergibt sich zu 0.4 Volt.

Es ist dies ein Zeichen, daß sich jetzt über die Oxydationskette eine Voltakombination (ein chemisches Potential) superponiert.

Hierfür giebt uns auch sogleich die Stromrichtung ein deutliches

Zeichen, sie geht jetzt im Element vom Kupfer (Kupferchlorid) zum Platin, während früher das Umgekehrte der Fall war.

Wir können die Spannung dieses Elementes auf folgende Weise abschätzen und verstehen. Eine Kupferelektrode in einer normalen Lösung von Kupferionen besitzt nach NEUMANN¹ den Wert -0.52 bis -0.62 , je nachdem Sulfat oder Nitrat angewendet ist.

Ein ähnliches chemisches Potential können wir in dem Chlorid voraussetzen. Die elektrolytische Lösungstension des Kupfers ist sehr klein. Aus den Kupferlösungen hat daher das Kupfer stets das Bestreben, herauszugehen. Diese Tendenz muß sich aber in der Kupferchlorürlösung an der Platinplatte in erhöhtem Maße geltend machen, da diese Platte kaum einen merklichen Kupferlösungsdruck besitzen wird, da sie zu Anfang gewiß nur in äußerst minimalem Maße verkupfert sein wird. Demnach wird das Kupfer an der Platinelektrode die größere Tendenz haben, herauszugehen, als an der Kupferelektrode, der Strom wird daher im Elektrolyten vom Kupfer zum Platin gehen, hier das Kupfer ausfällen und dort in Lösung bringen. Von der hierdurch entstehenden elektromotorischen Kraft, die wir nicht kennen, ist natürlich die umgekehrte Stromrichtungstendenz der Chlorür-Chloridkette, die wir zu 0.16 Volt fanden, abzuziehen. Da der gefundene Wert 0.4 Volt beträgt, so wird die unbekannte elektromotorische Kraft ca. 0.56 Volt betragen.

Versuch 8:



Das Kupfer wird jetzt in der ursprünglichen Kombination an der Seite des Chlorürs statt des Platins substituiert. Wir erhalten abermals ein chemisches Potential.

Es beträgt die elektromotorische Kraft der Kette: 0.48 Volt.

Der Strom geht jetzt ebenfalls vom Kupfer zum Platin, d. h. diesmal vom Chlorür zum Chlorid (im Elektrolyten). Da diese Stromrichtung auch die Tendenz der Chlorür-Chloridkette ist, so werden sich die elektromotorischen Kräfte addieren. Doch wird die Tendenz des Kupfers, (aus der Chloridlösung) an das Platin herauszugehen, nicht mehr in dem Maße vorwiegen, über die Tendenz (aus der Chlorürlösung) an das Kupfer zu gehen, wie dies im vorigen Versuche (aus den resp. Chlorür- und Chloridlösungen) der Fall war. In der Chloridlösung wird der Potentialsprung kleiner, da hier

¹ Zeitschr. phys. Chem. 14, 193.

(neben einwertigen Chlorür-Ionen infolge Dissoziation) hauptsächlich zweiwertige Chlorid-Ionen vorhanden sind und die Zahl der Wertigkeit in der NERNST'schen Formel in den Nenner tritt.

Zu einer kleineren Voltakombination tritt also die Spannung der Chlorür-Chloridkette. Die elektromotorische Kraft ist ca. 0.1 Volt größer als die der vorigen.

Eine ähnliche Kette ist die von MOND gemessene



Ihr Wert beträgt 0.4315 Volt, was mit diesen Messungen übereinstimmt.

Versuch 9:



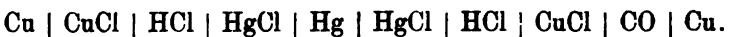
Nunmehr sind beide Platinelektroden durch Kupfer substituiert. Der Wert dieser Kette beträgt einige hundertstel Volt.

In derselben wird die Voltakombination die Tendenz haben, das Kupfer aus der Chlorürlösung auszutreiben und den Strom demgemäß vom Chlorid zum Chlorür treiben. Diese Tendenz wird aber eine nur sehr kleine elektromotorische Kraft hervorrufen, von der sich das Chlorür-Chloridpotential subtrahieren wird, so daß die Gesamtspannung der Kette, wie gefunden, fast Null sein wird.

Praktisch genommen können wir den Wert dieser Kette gleich Null setzen und den Satz aussprechen: Zwischen zwei Kupferelektroden verschwindet die Oxydations- und Reduktionsspannung, und es wäre daher erlaubt, zwischen diesen die anodische und kathodische Lösung ohne Schaden zu vermischen.

So vorgerichtet, haben wir nun ein ähnliches System wie das Platinsystem des Versuches 5, welches, da wir es nunmehr überblicken, gestattet, die Wirkung des Kohlenoxydgases und des Sauerstoffes abermals zu untersuchen.

Versuch 10.:

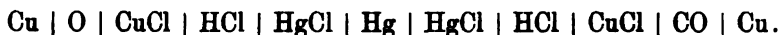


An der einen Elektrode wird Kohlenoxyd eingeleitet. Dem System liegt eine ausschließliche Chlorürkette zu Grunde. Es hätte ebensogut an die andere Elektrode Chlorid gebracht werden können, doch haben wir ja die geringen Unterschiede gesehen; außerdem sollte das Chlorür dann später durch den Luftsauerstoff bestrichen werden.

Die elektromotorische Kraft der Kette ergab sich zu 0.045 Volt. Es ist dies ein Zeichen dafür, daß die Bestreichung der Kupfer-

elektrode mit Kohlenoxyd ebensowenig etwas ausmacht, wie diejenige am Platin in der Chlorürlösung, anscheinend liegen auch hier am Kupfer die Potentiale der Lösung und des Kohlenoxyds allein nicht sonderlich weit aus einander.

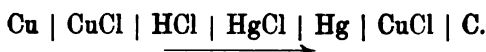
Versuch 11:



Die elektromotorische Kraft der Kette ist dieselbe, wie die der vorigen, sie ergab sich zu **0.045 Volt.**

Beide Ketten können wir, wie diejenige des Versuches 9, zu Null annehmen.

Versuch 12:



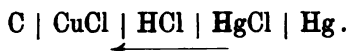
Ersetzen wir nun die eine Kupferelektrode wiederum durch eine unangreifbare indifferente Elektrode, in diesem Falle durch Kohle, so erhalten wir sogleich wieder den ursprünglichen Wert

0.43 Volt,

wie in den Versuchen 7 und 8.

In diesem Falle haben wir vollkommen die Versuchsanordnung von BORCHERS vor uns, der ebenfalls eine Kupferelektrode und eine Kohlenelektrode anwendet. Nur ist hier noch unsere Zwischenelektrode eingeschaltet, die infolge ihres symmetrischen Aufbaues, abgesondert durch Wappfropfen, das Resultat des Ganzen wie auch sonst nicht beeinflusste. Kohle wirkt, wie man sieht, genau wie Platin. Ferner steht dieser Wert in allerbesten Übereinstimmung mit derselben, schon von MOND gemessenen Kette, er fand 0,4655 Volt.

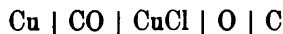
Versuch 13:



Die Kohlen-Kupferchlorürelektrode wird gegen die Normalelektrode gemessen.

Der Wert der Kohlenelektrode ergab sich zu -0.72 , also in völliger Übereinstimmung mit Versuch 1.

Auf Grund der vorstehenden Versuche scheint sich zu ergeben, daß man in der That dem BORCHERS'schen Elemente



einen dauernden Strom entnehmen kann. Diesem Elemente liegt zunächst die Kombination zu Grunde



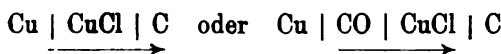
Diese Kombination wird eine elektromotorische Kraft von circa 0.45 Volt besitzen, welche dadurch zu stande kommt, daß der elektrolytische Lösungsdruck des Kupfers an der Kohle so sehr viel kleiner ist, wie derjenige am kompakten Kupfer und der in der Richtung vom Kupfer zur Kohle im Element fließt.

Leitet man nun an die Kupferelektrode Kohlenoxyd, an die Kohlenelektrode Sauerstoff, so wird, wie wir sahen, elektromotorisch nichts wesentliches verändert. Höchstens um einige hundertstel Volt, allenfalls vielleicht um $\frac{1}{10}$ Volt Veränderung kann es sich handeln.

Daher wird auch in dem Elemente



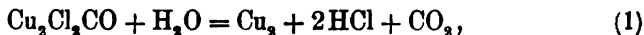
sogleich ein Strom auftreten von ca. 0.45 Volt, der das Kupfer aus der Elektrode in den Elektrolyten, an der Kohle aus demselben zu treiben bestrebt sein wird. Der Sauerstoff an der Kohle wird aber das sich abscheidende Kupfer oxydieren, resp. da er selbst negative Ionen in Lösung zu senden im stande ist, dessen Abscheidung völlig verhindern. Aus diesem Grunde wird sich die Kohlenelektrode niemals in eine Kupferelektrode umwandeln und aus dem Elemente



niemals das Element



bilden können (dessen Unwirksamkeit wir oben gezeigt haben), und eben aus dem Grunde ist hier die dauernde Aufrechterhaltung der Spannung der Kupfer-Kohlekette gegeben. Zu diesen Vorgängen müßte sich nun bei der BORCHERS'schen Kette noch ein solcher gesellen, der es verhindert, daß die Anode während des Arbeitens der Kette nicht an Gewicht abnimmt, wie dies nach den Versuchen von BORCHERS der Fall ist. BORCHERS stellte für diesen Vorgang die Gleichung auf:

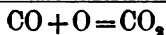


deren Vorgehen in der That die Erscheinungen an der Anode erklären würde. Diese Gleichung besitzt, das sei erwähnt, ein Analogon in derjenigen des Zerfalles einer entsprechenden Silberverbindung.

Es würde dann (den letzteren Vorgang angenommen) hiernach an der Anode das Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbrannt werden und da, wie wir sahen, an der Kathode Sauerstoff verbraucht wird,

würde die chemische Gesamtgleichung des Elementes als das Fazit etwa folgender drei Gleichungen:

1. $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{CO} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{CO},$
2. $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2 + 2\text{HCl} + \text{CO}_2,$
3. $\text{Cu}_2 + 2\text{HCl} + \text{O} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$



doch auf die beabsichtigte Reaktion hinauslaufen, in der die Überführung des Kohlenoxyds in das Kohlendioxyd allerdings nicht direkt, sondern durch einen Vermittelungsvorgang stattfände. Trotz alledem müßte das Element die der letzteren Gleichung zukommende elektromotorische Kraft besitzen, wenn nur alle in demselben sich abspielenden Prozesse reversibel verliefen. Da nun diese elektromotorische Kraft nicht erreicht wird, so haben wir irgend einen der beteiligten Vorgänge als irreversibel zu betrachten. Es liegt nahe, gerade die Gleichung (1) als einen solchen zu betrachten, da aus Kohlenoxyd, Salzsäure und Kupfer wohl kaum Kupferchlorürkohlenoxyd entstehen dürfte. Bei diesem Vorgange an der Anode wird somit ein Teil der Verbrennungswärme des Kohlenoxyds als solche frei werden.

Die vorstehende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium des Eidg. Polytechnikums in Zürich ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. LORENZ für die Anregung zu derselben, sowie für die stets mir in liebenswürdigster Weise zu teil gewordene Hilfe durch Rat und That meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Zürich, Elektrochem. Laborat. d. eidgen. Polytechnikums, im März 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1899.

Über die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins.

Von

L. MARINO.

In dem Protokoll der russischen chemischen Gesellschaft (4. Februar 1899) ist angegeben, daß TANATAR Ammoniumsulfat durch Einwirkung des chlorwasserstoffsäuren Hydroxylamins auf eine Lösung schwefliger Säure erhält. In dem „Bericht deutsch. chemischer Gesellschaft 32, 241“ beschreibt TANATAR seine darüber angestellten Versuche, und im folgenden Hefte spricht RASCHIG die Meinung aus, daß das von TANATAR erhaltene Salz nicht Ammoniumsulfat sei, sondern Amidosulfonsäure, und daß es sich deshalb nicht um eine Oxydation, sondern um eine glatte Kondensation der schwefligen Säure handle.

Da es aber nach dem, was RASCHIG über die Arbeit von TANATAR sagt, scheint, daß er im Glauben ist, dieser sei der erste gewesen, der die anorganischen Oxydationsreaktionen des Hydroxylamins beschrieben hat, sei es mir erlaubt, zu erinnern, daß Prof. PICCINI schon im Jahre 1895¹ bewiesen hat, daß Hydroxylamin in Schwefelsäurelösung das V_2O_3 in V_2O_4 umwandelt, und sich vorbehalten hat, das vollständige Studium ähnlicher Oxydationsreaktionen zu unternehmen, mit denen ich mich auf seinen Rat seit einiger Zeit beschäftige. Und da ich schon habe feststellen können, daß mehrere niedrigere Oxyde der Metalle und Nichtmetalle durch Hydroxylamin in höhere Oxyde umgewandelt werden, behalte ich mir vor, meine Versuche zu beschreiben, wenn sie vervollständigt sein werden.

Es sei hier nur erwähnt, daß ich bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf schweflige Säure, in Übereinstimmung mit dem Resultate von RASCHIG, aus der mit Barytwasser behandelten Flüssigkeit das Baryumsalz der Amidosulfonsäure in seideglänzenden Nadeln erhalten habe.

¹ Orosi (1895) 18, 258—259; *Z. anorg. Chem.* (1896) 11, 111; *Gazz. chim.* (1895) [2] 25, 456; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 271 (Referat). Es ist zu bemerken, daß, durch ein Versehen, in der „*Zeitschr. f. anorg. Chem.*“ der Satz fehlt, doch ist dies übrigens leicht ersichtlich, da der quantitative Beweis dieser Reaktion angeführt ist.

Florenz, Pharm.-chem. Laborat. des Istituto di Studi Superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1899.

Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik.

Von

R. ABEGG und G. BODLÄNDER.

Inhalt: Einleitung: Elektroaffinität. I. Elektroaffinität und Löslichkeit. II. Elektroaffinität und Dissoziationsgrad. III. Elektroaffinität und Komplexbildung: 1. Neutralteil. 2. Einzelion. 3. Einfache Neutralteile. 4. Hydrate. Schluss: Beziehungen zum periodischen System. Probleme.

Während die Systematik der organischen Verbindungen sich in sehr vollkommener Weise mit Hilfe des Valenzbegriffes und der sich daraus ergebenden Konstitutionsformeln begründen liefs, läfst dieses Grundprinzip bei der Anordnung der anorganischen Verbindungen fast vollständig im Stich.

Der Grund hierfür ist zunächst darin zu finden, dafs in den typischen organischen Verbindungen wenige Elemente eine fast kontinuierlich variierbare Reihe mannigfachster Gruppierungen liefern; die anorganischen Verbindungen dagegen zeigen bei ihrer viel gröfseren Mannigfaltigkeit des Baumaterials eine weit geringere Variabilität in der Gruppierung, so dafs die grofsen Verschiedenheiten der Zusammensetzung selbst der nächststehenden in der verhältnismäfsig kleinen Zahl anorganischer Verbindungen ein eingehendes Studium ihrer Konstitution verhindert.

Ferner steht die auffällige Stabilität der Mehrzahl organischer Verbindungen augenscheinlich in engstem Zusammenhange mit dem Mangel an elektrolytischer Dissoziationsfähigkeit, so dafs der Zusammenhalt dieser Verbindungen so gut wie ausschliefslich auf der direkten Bindungsfähigkeit der Atome unter sich beruht. Insbesondere sind elektrolytische Dissoziationen, durch welche Bindungen am Kohlenstoff gelöst werden, kaum je mit Sicherheit beobachtet. Für die meisten anorganischen Verbindungen ist die

Ionenspaltung jedoch geradezu charakteristisch. Die Leichtigkeit mit welcher in anorganischen Stoffen Bindungen zwischen Atom und Atom gelöst und durch solche zwischen Atom und Elektrizität ersetzt werden, bewirkt, daß von mehreren möglichen Atomkonfigurationen des undissoziierten Teiles meist nur die stabilste existenzfähig ist, und somit anorganische Isomeriefälle grosse Seltenheiten sind.

Da also für die Existenz der anorganischen Verbindungen nicht so sehr die Affinität der Atome zu einander, als vielmehr diejenige der Atome oder Gruppen zur elektrischen Ladung ausschlaggebende Bedeutung besitzt, so erscheint es zweckmässig, diese Verwandtschaft der Elemente und Radikale zur Elektrizität als Grundlage für eine Systematik der anorganischen Verbindungen zu wählen. Man kann die Ionen als gesättigte chemische Verbindungen betrachten,¹ deren einer Bestandteil ihre (positive oder negative) Ladung oder das Elektron bildet. Für einen Vergleich der chemischen Eigenschaften der Elemente eignen sich ihre Verbindungen mit Elektron besser als solche mit einem bestimmten materiellen Atom, da die Verbindungsfähigkeit des ersteren viel ausgedehnter als diejenige irgendeines der anderen ist. Dabei ist besonders hervorzuheben, daß man zwischen der Verwandtschaft zu $+$ - und $-$ -Elektron keinen Wesensunterschied anzunehmen braucht, sondern eine grosse Verwandtschaft zu $-$ -Elektron als eine entsprechend geringe zu $+$ -Elektron formulieren kann. Damit gewinnt man eine Einheitlichkeit der Vergleichsbasis, die man auf Grund atomarer Verbindungen niemals erreichen kann.

Als ein ganz besonderer Vorzug dieser Auffassungsweise ist anzusehen, daß man, wie sich zeigen wird, hierdurch über ein grosses Gebiet der komplexen oder Molekularverbindungen einen Überblick gewinnt, der dieselben mit den einfachen einheitlich zusammenzufassen gestattet. Während man bis jetzt die Affinität der Atome zu einander nicht durch exakte Zahlen unmittelbar bestimmen kann, läßt sich die Verwandtschaft zum Elektron für eine Reihe von Atomen und Radikalen durch Messung von Zersetzungsspannungen und elektromotorischen Kräften zahlenmässig ausdrücken. Die Bildungswärme der Verbindungen könnte zwar ebenfalls als Mass der Affinität ihrer Atome aufgefaßt werden, indessen ist dieselbe kein Mass der maximalen Arbeit, die die Energie des Verbindungsvorganges ausdrückt, und ferner ist sie nicht für die Komponenten

¹ NEERNST, *Theor. Chem.* (2. Aufl. 1898), S. 847.

getrennt zu ermitteln, da sie keine additive GröÙe ist. Die Zersetzungsspannung oder die Lösungstension mißt dagegen direkt die freie Energie der Bindung von Materie an Elektron, und kann deshalb mit LÆ BLANC passend als Haftintensität bezeichnet werden.

Für die Energie, mit der in den einatomigen Ionen die Elektrizität an den Atomen haftet, ist ein gewisses Maß in der Zersetzungsspannung gegeben. Es ist festgestellt worden, daß die Spannung, welche nötig ist, um aus einem stark dissoziierten Salze ein bestimmtes Metall abzuscheiden, unabhängig ist von der Natur des anderen Bestandteiles des Salzes. Es ist also die Zersetzungsspannung eines stark dissoziierten Salzes eine rein additive Eigenschaft seiner Kationen und Anionen. Indem man die Zersetzungsspannung für irgend ein Ion, nach dem Vorgange von NERNST für das Wasserstoffion, gleich Null setzt, erhält man aus der Zersetzungsspannung der Salze, Basen und Säuren folgende Werte für die Zersetzungsspannungen ihrer Ionen:

Na + 2.8 (?) Volt	H ± 0 Volt	
Mg + 1.47 (?)	Sb < - 0.13	
Al + 1.28 (?)	Bi < - 0.25	
Mn + 1.06	As < - 0.31	
Zn + 0.74	Cu ^{II} - 0.34	Cl + 1.31
Cd + 0.38	Ag - 0.78	Br + 0.94
H ^{II} Fe + 0.33	Hg ^I - 0.79	J + 0.52
Tl ^I + 0.30	Pd ^{II} < - 0.82 (?)	
Ni + 0.22	Pt ^{IV} < - 0.94 (?)	
Co + 0.22	Au ^{III} < - 1.10 (?)	
Pb + 0.17		
Sn ^{II} + 0.16		

Die Zersetzungsspannungen gelten für Lösungen, die für die zu entladenden Ionen normal sind. Für Sb, Bi, As, Pd, Pt, Au lassen sich Lösungen von normaler Ionenkonzentration nicht darstellen und die Konzentration ihrer Ionen in den untersuchten Lösungen ist nicht bekannt, so daß eine Reduktion auf normale Konzentration nicht ausführbar ist. Sicher ist sie viel geringer, so daß die vergleichbaren Zahlen noch erheblich kleiner (negativ größer) als die obigen sind.

Da die Werte der Zersetzungsspannungen sich ändern, wenn die Konzentration der Ionen sich ändert, können sie nicht ein direktes Maß der Intensität sein, mit der ein Einzelatom seine

Ladung festhält. Für einwertige Ionen nimmt ja die Zersetzungsspannung um 0.058 Volt zu, wenn die Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz abnimmt. Die Zersetzungsspannung verändert sich auch im nämlichen Verhältnis, wenn die Konzentration der entladenen Ionen, der freien Atome, sich ändert. Nur in dem Falle würde die Zersetzungsspannung ein wirkliches Maß der Anziehung zwischen Atom und Elektron sein, wenn die Konzentration der Ionen und der entladenen Atome die gleiche wäre. Nach der Entladung verschwinden aber die Atome fast vollständig aus der Lösung und ihre Konzentration in dieser ist so klein, daß sie sich bisher nicht hat feststellen lassen. Die Atome des Chlors, Broms und Jods treten nach der Entladung zu Molekeln zusammen, deren Dissoziation bei mäßigen Temperaturen nicht nachweisbar ist. Gleiches gilt für die Wasserstoffatome. Die Molekeln der Metalle dagegen sind bekanntlich meist einatomig, so daß die Löslichkeit der Metalle auch ihre Atomkonzentration ergeben würde. Es ist aber auch diese Löslichkeit nicht nachweisbar, geschweige denn messbar. Da die Konzentration der Atome jedenfalls bei weitem geringer ist, als normal, so wird bei dem Übergang der entladenen Atome von der Normalkonzentration, mit der sie ausgeschieden werden, auf die der Sättigung des Lösungsmittels entsprechende geringe Konzentration ein großer Betrag an arbeitsfähiger Energie frei, und um diesen Betrag erscheint die gemessene Zersetzungsspannung niedriger als die wirkliche.

Nur dann können wir die gemessene Zersetzungsspannung als Maß der wahren Haftintensität ansehen, wenn wir annehmen dürfen, daß alle Atome die gleiche Löslichkeit besitzen. Es würde dann die wahre Haftintensität sich von der gefundenen um den gleichen Betrag unterscheiden, die Reihenfolge der nach den wahren Haftintensitäten geordneten Elemente bliebe aber dieselbe, wie die oben gegebene. Es scheint in der That, als wenn die Annahme von der gleichen Atomlöslichkeit aller Elemente angenähert richtig sei. Es spricht hierfür der Umstand, daß manche Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen, die von ihren wahren Haftintensitäten abhängen, dieselbe Reihenfolge der Elemente ergeben, wie die gefundenen Haftintensitäten. Das gilt insbesondere für die nachher zu behandelnden Löslichkeiten, die Dissoziationsgrade und die Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen.

Noch schwieriger ist die Bestimmung der wahren Haftintensität solcher Ionen, die nicht aus Einzelatomen, sondern aus Atomgruppen

aufgebaut sind. Im allgemeinen können die zusammengesetzten Ionen nach ihrer Entladung nicht bestehen bleiben, sondern sie erleiden Umsetzungen. Nur die Cyanionen und die Ionen HSO_4 und HCO_3 bleiben unter gewissen Umständen nach der Entladung erhalten, indem je zwei zu einer Molekel zusammentreten. Bei ihnen ist jedoch die Konzentration der nichtpolymerisierten entladenen Gruppen ebenso unbestimmbar, wie bei den Halogenen. Meist findet bei der Entladung eines komplexen Ions eine chemische Umsetzung statt, durch die die aktive Menge des aus dem Ion bei der Neutralisation entstehenden Restes bis auf einen minimalen unbestimmbaren Rest vernichtet wird. Man kann auch die Zersetzungsspannungen von Ionen OH , SO_4 , NO_3 messen, aber man erhält durch diese Messung keinen Aufschluß über die wahre Zersetzungsspannung der Gruppen, da bei ihnen infolge der sekundären chemischen Umsetzungen die neutralen Reste in viel stärkerem Maße zum Verschwinden gebracht werden, als durch die bloße Polymerisation oder durch die Kleinheit der Löslichkeit. Man kann aber auch in diesen Fällen, wie weiter unten gezeigt werden wird, die wahre Haftintensität wenigstens schätzungsweise aus der Löslichkeit und der Neigung, komplexe Verbindungen zu bilden, ermitteln.

I. Elektroaffinität¹ und Löslichkeit.

Bei der Auflösung eines Elektrolyten in Wasser findet bekanntlich eine in den meisten Fällen sehr weit gehende Bildung entgegengesetzt geladener Ionen aus den Bestandteilen des Elektrolyten statt. Es ist diese Bildung der Ionen eine Folge der größeren Tendenz der Atome und Gruppen, sich mit elektrischen Ladungen statt mit einander zu verbinden. Die Menge der in der Lösung eines Elektrolyten vorhandenen Ionen wächst im allgemeinen beständig mit zunehmender Konzentration der Lösung. Die Zunahme findet ihre Grenze an der Konzentration, bei der die Lösung gesättigt ist. Wir können erwarten, daß diese Grenze um so höher liegen wird, je größer die Tendenz der Bestandteile des Elektrolyten ist, in Ionen überzugehen. Die Grenze ist abhängig von der Tendenz sowohl seines positiven wie negativen Bestandteiles. Hat einer von beiden Bestandteilen eine sehr grofse Tendenz, Ionen zu bilden, so

¹ „Elektroaffinität“, „Ionisierungstendenz“ und „wahre Haftintensität“ bezeichnen im folgenden denselben Begriff.

wird er dem anderen Bestandteil diese Tendenz aufzwingen, auch wenn jener für sich nur geringe Ionisierungstendenz besitzt. In einer Reihe von Salzen, die einen Bestandteil gemeinsam haben, z. B. in der Reihe der Chloride oder der Salze eines Metalls mit verschiedenen Säuren, wird die Löslichkeit um so mehr zunehmender, je größer die Tendenz des variierenden Bestandteiles zur Ionisierung ist.

Wir finden in der That, daß diese Annahmen in sehr vielen Fällen Bestätigung finden. BODLÄNDER¹ hat gezeigt, daß in der Reihe der Jodide, Bromide, Chloride, Hydroxyde und Sulfide die Löslichkeit mit der an der Haftintensität gemessenen Ionisierungstendenz des Metalles zunimmt. Am unlöslichsten sind die Merkur- und die Silbersalze; es folgen die Cupro-, Blei-, Thallo-, Cadmium- und Zinksalze mit einer mit der Haftintensität der Metalle steigenden Löslichkeit. Der Einfluß der Elektroaffinität der Metalle kann nur darin geltend machen, daß die Konzentration der Ionen in der gesättigten Lösung einen möglichst hohen Wert erreicht. In der großen Löslichkeit des Platini-, Auri- und Merkurichlorids spricht nicht gegen die angegebene Gesetzmäßigkeit, da diese Salze außerordentlich wenig in Ionen zerfallen sind. Bei den Nitraten zeigt sich eine solche Regelmäßigkeit in der Zunahme der Löslichkeit mit der Ionisierungstendenz des Metalles keineswegs. Hier zwingt die überaus große Ionisierungstendenz des Restes NO_3 , dem Metall die Ladungen auf, auch wenn dieses für sich nur eine geringe Elektroaffinität besitzt. Ähnliches gilt für andere Säuren, deren Anionen hohe Haftintensität besitzen.

Bei verschiedenen Salzen desselben Metalles steigt meist die Löslichkeit mit zunehmender Elektroaffinität des Anions. Bei den Halogeniden des Quecksilbers, Silbers, des einwertigen Kupfers und Thalliums und des Bleis nimmt die Löslichkeit vom Jodid zum Bromid zum Chlorid zu.² Schwefel hat weit geringere Elektroaffinität als Jod, und es sind dementsprechend die meisten Sulfide weniger löslich als die Jodide. Die starke Ionisierungstendenz der Alkali- und Erdalkalimetalle zwingt den Anionen auch von schwächerer Ionisierungstendenz die Ladungen auf und bewirkt, daß im allgemeinen die Alkalisalze leicht löslich sind. Die Haftintensität der Alkalimetalle ist noch nicht genau ermittelt; sie ist jedenfalls größer, als die der übrigen Metalle.

¹ Zeitschr. phys. Chem. (1898) 27, 68.

² Vergl. die Tabelle.

Tabelle der Löslichkeiten und Bildungswärmen Q
(in K pro Äquivalent).

	Chloride Q		Bromide Q		Jodide Q	
Ag . .	1.25.10 ⁻⁵	294	6.6.10 ⁻⁷	228	0.97.10 ⁻⁸	138
Hg ^I . .	1.26.10 ⁻⁵	315	9.1.10 ⁻⁷	242	—	141
Pb . .	0.056	414	0.04	322	0.006	199
Tl ^I . .	0.0146	485	0.02	412	0.00025	302
Zn . .	9	485	>9.8	879	>6.9	246
Na . .	5.4	976	>6.9	857	>8.1	691
K . .	8.9	1056	4.6	951	6.0	801

Indessen ist die Ionenlöslichkeit keine einfache Funktion der Haftintensitäten und ihnen nicht in allen Fällen direkt proportional. Wir können uns den Prozess der Ionisierung eines Salzes so vorstellen, daß zunächst das Salz in seine ungeladenen Bestandteile zerfällt, also Chlornatrium in Chlor und Natrium, Ammoniumnitrat in die neutralen Gruppen NH_4 und NO_3 und daß dann die freien Atome oder Gruppen unter Aufnahme elektrischer Ladungen in Ionen übergehen. Je fester die Atombindung in den Molekeln ist, um so geringer wird dieser nichtelektrolytische Zerfall sein. Wir wissen, daß Jodwasserstoff schon bei mäßiger Temperaturerhöhung merklich in Jod und Wasserstoff zerfällt, während Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff bei gleicher Temperatur noch keine direkt nachweisbare, unelektrolytische Dissoziation zeigen. Die Oxyde des Silbers und des Quecksilbers zerfallen weit leichter in Metall und Sauerstoff als die des Kupfers, diese leichter als die des Zinks oder der Alkalimetalle. Es nimmt also im allgemeinen die Festigkeit der Atombindung in derselben Reihenfolge zu, wie die Festigkeit der Elektrizitätsbindung, die Haftintensität.

Indessen steigt die Festigkeit der Atombindung nicht proportional den Haftintensitäten. Solange die Haftintensitäten klein sind, wächst die Atomaffinität langsamer als die Elektroaffinitäten; sind letztere sehr groß, so steigt die Festigkeit der Atombindung stärker als die Haftintensitäten.

Man hat für die Festigkeit der Atombindung ein gewisses, wenn auch nicht genaues Maß in der Bildungswärme der festen Salze. Je größer die Bildungswärme ist, um so mehr Arbeit muß aufgewandt werden, um die Verbindung in ihre Bestandteile zu trennen. Ein genaues Maß dieser Arbeit ist allerdings nicht die

Bildungswärme, sondern die freie Bildungsenergie. Diese läßt sich aber direkt nur schwer bestimmen, und man kann an ihrer Stelle die meist wenig verschiedene Bildungswärme benutzen.

Die Zersetzungsspannung einer Verbindung ist nur für eine Lösung bestimmter Konzentration eine bestimmte Größe. Sie ist für die gesättigte Lösung eines Salzes der freien Bildungsenergie gleich. Je konzentrierter die Lösung ist, um so geringer ist die Zersetzungsspannung, d. h. um so leichter läßt sich die Ladung von den Ionen entfernen. Von der freien Bildungsenergie unterscheidet sich die Zersetzungsspannung dadurch wesentlich, daß nur sie sich additiv aus den Zersetzungsspannungen der einzelnen Ionen zusammensetzt, während die freie Bildungsenergie nur im allgemeinen von der Natur der Bestandteile abhängt, aber in jedem Falle einen individuellen Charakter hat, da sie schon für verschiedene Modifikationen derselben Verbindung verschiedenen Wert besitzt. Man kann aber die freie Bildungsenergie mit Hilfe der Ionenlöslichkeit der Verbindung zu der additiven Zersetzungsspannung in Beziehung bringen. Für gesättigte Lösungen sind beide gleich groß. Die Zersetzungsspannungen der gesättigten Lösungen unterscheiden sich von den Zersetzungsspannungen bei normaler Konzentration um einen nur von der Ionenkonzentration der gesättigten Lösung abhängigen Betrag. Es gilt also die Formel:

$$E_s = E_a + E_k - 0.116 (0.087, 0.058) \log p$$

oder

$$0.116 (0.087, 0.058) \log p = E_a + E_k - E_s.$$

E_s bedeutet die freie Bildungsenergie, E_a und E_k die Zersetzungsspannungen von Anion und Kation in normaler Lösung, p die Normalität der Ionen in der gesättigten Lösung. Die drei Zahlenfaktoren gelten für ein- und ein-, ein- und zwei- und zwei- und zweiwertige Salze. Es ist also die Löslichkeit der Ionen um so größer, je größer der Unterschied ist zwischen der Summe der Zersetzungsspannungen und der freien Bildungsenergie. Eine Zunahme der letzteren bedingt geringere Löslichkeit, weil dann die Aufspaltung der Molekeln in die neutralen Atome geringer ist. Eine Zunahme der Zersetzungsspannungen bedingt eine Zunahme der Ionenlöslichkeit, weil sie zum Ausdruck bringt, daß die aus den Molekeln abgespaltenen Atome um so leichter in Ionen übergehen.

BODLÄNDER¹ hat gezeigt, daß man nach dieser Formel die Lös-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 27, 55.

ichkeit der Größenordnung nach berechnen kann, wenn man an Stelle der freien Bildungsenergie die ihr nur angenähert gleiche Bildungswärme setzt.

Wenn die Bildungsenergien aller Elektrolyte gleich groß wären, würde ihre Löslichkeit genau den Haftintensitäten der Ionen parallel gehen und mit diesen steigen. In Wirklichkeit zeigt sich aber, daß nicht nur die Haftintensität (=Elektrizitätsbindungsbestreben) beim Übergang vom edleren zum unedleren Metall steigt, sondern auch die Bildungsenergie (=Atombindungsbestreben). Die Bildungsenergie des Chlorbleis ist größer als die des Chlorsilbers, diese größer als die des Jodsilbers. Man ersieht das sowohl, wenn man die Bildungswärmen vergleicht,¹ als wenn man die freien Bildungsenergien ihrem genauen Werte nach aus der Löslichkeit berechnet.

Wenn die Haftintensitäten in der Reihe der Metalle und Säurereste ebenso schnell wachsen würden, wie die Bildungsenergien, würden die Löslichkeiten aller Elektrolyte gleich groß sein. Darin, daß die Haftintensitäten schneller wachsen als die Bildungsenergien, zeigt sich der überwiegende Einfluß der Tendenz der Atome, sich mit elektrischen Ladungen zu Ionen zu verbinden. Es wächst bis zu einer gewissen Grenze die Summe $E_a + E_k - E_i$ angenähert einer gewissen Potenz von $E_a + E_k$ proportional. Ein einfaches Gesetz, welches das Anwachsen beherrscht, konnte aber bisher nicht aufgefunden werden, und es ist auch nicht wahrscheinlich, daß ein solches besteht. Feste Stoffe zeigen ganz allgemein die Eigenschaft der Polymorphie; sie können in mehreren Modifikationen auftreten, die sich von einander durch den Energieinhalt und demnach auch durch die Löslichkeit unterscheiden. Wenn wir die Bildungsenergien verschiedener Salze vergleichen, so wählen wir von den Bildungsenergien der verschiedenen Modifikationen jedes Salzes die aus, die der bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck stabilsten Modifikation entspricht. Es ist aber keineswegs sicher, sogar wenig wahrscheinlich, daß die bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Modifikationen der verschiedenen Salze diejenigen sind, die einander am meisten analog, am besten vergleichbar sind. Jedes Salz, das wir zum Vergleich heranziehen, bringt einen individuellen Faktor mit sich, die besondere, zufällige Modifikation. Wenn wir alle Salze im gleichen Zustande, vielleicht im amorphen, vergleichen könnten,

¹ Siehe Spalte Q in obiger Tabelle (S. 459) der Löslichkeiten.

würde die Gesetzmässigkeit in den Bildungsenergien und den Löslichkeiten deutlicher sein. Dazu kommt, dafs auch keineswegs die gleiche Temperatur für die Löslichkeit einem rationellen Vergleich verschiedener Salze entspricht, doch ist auch hierüber noch nichts bekannt.

Immerhin erkennt man aus der obigen Tabelle, dafs ein regelmässiges Ansteigen der Löslichkeit mit der Ionisierungstendenz vorhanden ist. Eine auffällige immer wiederkehrende Erscheinung aber ist es, dafs dies nur gilt, solange die Löslichkeit einen gewissen Wert nicht überschritten hat. Im Gebiete der leicht löslichen Salze, oder vielmehr der Salze mit sehr hoher Haftintensität von Anion oder Kation tritt eine Umkehrung ein; die Löslichkeit steigt nicht mit zunehmender Haftintensität, sondern sie sinkt. Die Chloride der Alkalimetalle sind weniger löslich als die des Zinks, Magnesiums oder Calciums, die Chloride der Alkalimetalle weniger löslich als die Jodide, die Kaliumsalze meist weniger löslich als die Natrium-salze.

Auch diese Thatfachen, die der Regel von der zunehmenden Löslichkeit bei steigender Haftintensität der Ionen widersprechen, lassen sich darauf zurückführen, dafs die festen Salze, deren Löslichkeiten verglichen werden, sich nicht eigentlich im vergleichbaren Zustande befinden. Bei der Auflösung eines festen Salzes kann Arbeit gewonnen werden. Je leichter löslich ein Salz ist, um so gröfser ist unter sonst gleichen Bedingungen sein Inhalt an arbeitsfähiger Energie. Wenn die Zunahme der Löslichkeit mit zunehmender Haftintensität in demselben Verhältnis fortginge, wie bei den wenig löslichen Salzen, so müfste die Löslichkeit solcher Salze, die aus Ionen von grofser Haftintensität bestehen, eine ungeheure sein. Wenn schon die Löslichkeit des Chlorzinks eine so sehr grofse ist — weit mehr als 10-normal für das Anhydrid — müfste die Löslichkeit des Chlornatriums einen unmöglich hohen Wert besitzen. Der Zunahme der Haftintensitäten von 1.52 beim Übergang vom Silber zum Zink entspricht eine Löslichkeitssteigerung der Chloride um das Millionenfache. Die Haftintensität der Natriumionen ist um etwa 2 Volt gröfser als die der Zinkionen. Würde die Löslichkeit des Chlornatriums entsprechend gröfser sein als die des Chlorzinks (also ca. 10 millionenfach normal!), so hätte das feste Salz einen sehr grofsen Vorrat an freier Energie, der etwa der eines Explosivstoffes vergleichbar wäre. Solche Stoffe mit grofser freier Energie sind aber nicht beständig, und es ist aus diesem Grunde wahrscheinlich, dafs sich ein festes Salz mit

weit geringerer freier Energie bildet, welches dann aber dem Chlorzink und dem Chlorsilber nicht mehr direkt vergleichbar ist. Ob der Übergang der leichter löslichen in die beständige Modifikation durch Polymerisation oder einen anderen Vorgang erfolgt, läßt sich nicht entscheiden. Es nimmt jedenfalls infolge dieses Vorganges die Bildungsenergie beim Übergang vom Chlorzink zum Chlornatrium schneller zu als die Haftintensität.

Gewisse Salze zeigen eine abnorm geringe Löslichkeit, die sich nach der Haftintensität der Ionen nicht voraussehen läßt. Es gehören hierher das Kaliumplatinchlorid, das Baryumsulfat, die Fluoride des Calciums, Magnesiums u. s. w. Es besitzt in diesen Fällen die freie Bildungsenergie einen abnorm hohen Wert, der sich von der Bildungsenergie ähnlicher Salze, des Natriumplatinchlorids, des Magnesiumsulfats, der Alkalifluoride, wesentlich unterscheidet. Man muß annehmen, daß auch hier der individuelle Charakter der ausgeschiedenen Modifikation eine besondere Rolle spielt, so daß die geringe Löslichkeit wesentlich eine Funktion des Bodenkörpers, nicht der Haftintensität der gelösten Ionen ist. Es wird die Konzentration der undissoziierten Molekeln fast auf Null herabgesetzt und dadurch sekundär, nach dem Massenwirkungsgesetz, die Ionenlöslichkeit erniedrigt.

II. Elektroaffinität und Dissoziationsgrad.

Wenn es auch den Anschein haben könnte, als ob gerade der Dissoziationsgrad mit der Elektroaffinität im direktesten Zusammenhang stehen müßte, so widerspricht doch dem ebensowohl die Erfahrung als die theoretische Überlegung. Es ist bekannt, daß die elektrolytische Dissoziation der meisten ein- und einwertigen Salze bei gleicher Konzentration nahezu gleich groß ist. Chlornatrium ist etwa ebenso stark dissoziiert wie Jodnatrium, Silbernitrat wie Kaliumnitrat. Auch bei den zwei- und einwertigen Salzen ist die Dissoziation nahezu dieselbe und keinesfalls in deutlicher Weise von der Stärke der Ionen beeinflusst. Große Verschiedenheiten zeigen nur die organischen Säuren, ferner Merkuri-, Auri-, Stanni-, Platinchlorid, Kadmiumjodid, Ferrifluorid u. a.

Damit ein Salz elektrolytische Dissoziation erleidet, muß die Molekel zunächst in die neutralen Atome zerfallen, und diese müssen dann die Ladungen aufnehmen. Es ist also ebenso wie die Ionenlöslichkeit auch der Dissoziationsgrad außer von der Haftintensität der Ionen abhängig von der Stärke der Bindung zwischen den ein-

zelenen Atomen. Bei den gesättigten Lösungen hatten wir für die Stärke der Atombindung einen Maßstab in der Bildungswärme oder in der freien Bildungsenergie. Es ist aber die freie Bildungsenergie des in der gesättigten Lösung vorhandenen festen Salzes eine größere als die Bildungsenergie der undissoziierten Salz-molekeln, die sich in einer Lösung geringerer Konzentration befinden. Wenn die gesättigte Lösung konzentrierter ist als die Normallösung, so kann Arbeit gewonnen werden, wenn die undissoziierten Molekeln von der Konzentration in der gesättigten Lösung verdünnt werden auf die Konzentration, die sie in der normalen Lösung haben. Um diesen Arbeitsbetrag ist die Bildungsenergie der gelösten undissoziierten Molekeln größer als die Bildungsenergie des festen Salzes. Es ist also auch notwendig, die Löslichkeit der undissoziierten Molekeln, ihre Konzentration in der gesättigten Lösung zu kennen, um mit Hilfe der Bildungsenergie des festen Salzes und der Haftintensität den Dissoziationsgrad zu berechnen. Für die Bestimmung des Dissoziationsgrades einer normalen Lösung ist also, noch die Kenntnis eines dritten Faktors nötig, der direkt mit der Haftintensität in keiner theoretisch abzuleitenden Beziehung steht.

Die Ionenlöslichkeit a in der gesättigten Lösung eines ein- und einwertigen Salzes steht mit der Löslichkeit b der undissoziierten Molekeln in der Beziehung:

$$a^2 = K b,$$

wo K die Dissoziationskonstante des Salzes ist. Die Dissoziationskonstante könnte theoretisch für jedes Salz einen verschiedenen Wert besitzen. Wenn wir thatsächlich finden, daß die Dissoziationskonstante wenigstens der Größenordnung nach für die meisten Salze dieselbe ist, so dürfen wir daraus schließen, daß das Quadrat der Ionenlöslichkeit vieler ein- und einwertigen Salze der Löslichkeit der undissoziierten Molekeln proportional ist. Es ist dies eine rein empirische Regel, die keineswegs allgemeine Gültigkeit besitzt, aber von großem Interesse zu sein scheint.

Die starken binären Elektrolyte zeigen bekanntlich bei wechselnder Verdünnung kein konstantes Verhältnis zwischen dem Quadrat der Ionenkonzentration und der Konzentration der undissoziierten Molekeln, wenn man beide Werte aus der Leitfähigkeit berechnet. Es schwanken die berechneten „Konstanten“ schon für dasselbe Salz beträchtlich, und es ist nicht möglich, die Konstanten verschiedener Salze scharf mit einander zu vergleichen.

RUDOLPHI¹ hat für die starken Elektrolyte empirisch die Formel gefunden:

$$\sqrt{v(1-\alpha)} = k,$$

wo α der Dissoziationsgrad, v die Verdünnung ist. Benutzt man diese Gleichung als Interpolationsformel und berechnet daraus mittels der RUDOLPHI'schen Konstanten k die Dissoziationsgrade α der gesättigten Lösungen, und mit Hilfe dieser α -Werte gemäß dem Massenwirkungsgesetz die theoretische Dissoziationskonstante

$$K = \frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} = \frac{a^2}{b},$$

so erhält man folgende Zahlen:

	KCl	KClO ₃	KJ	KF	KNO ₃	AgNO ₃
K	3.188	0.822	4.95	6.23	2.74	3.17
	NaCl	NaClO ₃	NaJ	NaBr	NaNO ₃	LiCl
K	3.31	4.1	3.70	3.86	3.59	5.65

Nur beim Kaliumchlorat ist die Konstante erheblich verschieden von der Konstante der anderen Salze. Es mag dies daran liegen, daß dieses Salz von den hier verglichenen die geringste Löslichkeit besitzt, und die „Dissoziationskonstante“ erheblich mit der Konzentration schwankt. Auch bei den übrigen Salzen variiert die Konstante meist in demselben Sinne, wie die Löslichkeiten. Es ist aber im allgemeinen nicht zu verkennen, daß die Konstanten ziemlich nahe bei einander liegen, besonders wenn man berücksichtigt, daß die Werte bei kleinen Schwankungen in den Dissoziationswerten sich sehr erheblich ändern. Auch die RUDOLPHI'schen Konstanten selbst sind bei den einzelnen Salzen wenig verschieden.

	KCl	KClO ₃	KJ	KF	KNO ₃	AgNO ₃
k	1.61	1.14	2.02	1.77	1.70	1.11
	NaCl	NaClO ₃	NaJ	NaBr	NaNO ₃	LiCl
k	1.42	1.61	1.30	1.47	1.34	0.98

Die Leitfähigkeit giebt für starke Elektrolyte nur einen angenähert richtigen Wert des Dissoziationsgrades. Es ist möglich, daß bei genauerer Kenntnis des Dissoziationsgrades sich für die einzelnen Salze Konstanten ergeben würden, die noch näher mit einander übereinstimmen. Aber schon die hier vorliegenden Zahlen

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) 17, 277. 385.

beweisen, daß eine angenäherte Übereinstimmung besteht. Die Ionenlöslichkeit konnte in eine ebenfalls empirische Beziehung zur Haftintensität der Ionen gebracht werden. Es ergibt sich daher jetzt, daß auch die Löslichkeit der undissoziierten Molekeln mit der Haftintensität ihrer Ionen in einer gewissen Beziehung steht. Diese Beziehung gilt allerdings nur für eine gewisse Klasse von Verbindungen, hauptsächlich für die Salze der Alkalimetalle.

Es ist schon oben erwähnt worden, daß die Gleichheit der Dissoziationskonstante von Elektrolyten desselben Typus nicht gilt für einzelne anorganische, sehr schwach dissoziierte Salze, namentlich für die leicht löslichen Haloide der Edelmetalle, des Cadmiums und des vierwertigen Zinns, für Ferrifluorid, Antimonchlorid u. a., sowie namentlich für die organischen Säuren. In diesen Fällen ist die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles nicht proportional der zweiten oder dritten Potenz der Ionenlöslichkeit, sondern sehr viel größer. Alle diese äußerst schwach dissoziierten Verbindungen zeigen auch darin einen Unterschied von den übrigen Elektrolyten, daß sie ohne Zersetzung oder Dissoziation in ziemlich beträchtlichem Grade flüchtig sind, und daß sie sich gleichfalls ohne Dissoziation auch in anderen Lösungsmitteln als Wasser, in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol u. s. w. mehr oder minder stark lösen. Die ganz allgemein hervortretende große Löslichkeit dieser Stoffe im undissoziierten Zustande ist die alleinige Ursache ihrer im Vergleich zur gelösten Quantität geringen Dissoziation. Man wird zu unterscheiden haben zwischen solchen Stoffen, die allgemein leicht flüchtig und leicht löslich sind und solchen, die sich nur dann im undissoziierten Zustande lösen, wenn gleichzeitig die Lösung ihre Ionen in großer Menge aufzunehmen im stande ist. Bei den Verbindungen der zweiten Klasse, zu denen u. a. alle Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle gehören, ist die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles gleichsam nur eine Folge der großen Ionisierungstendenz ihrer Atome und Atomgruppen. Wo diese Ionisierungstendenz nicht zum Ausdruck kommen kann, wie im leeren Raum oder in organischen Lösungsmitteln, fehlt auch die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles.

Bemerkenswert erscheint es, daß die geringe Ionisierungstendenz der Edelmetalle ihren Ausdruck findet bald in einer geringen Gesamtlöslichkeit, bald in geringer Dissoziation. Ersteres ist bei den Merkurhaloiden, den Silberhaloiden, dem Aurochlorid, dem Platinchlorid,

letzteres beim Merkurichlorid, dem Bromid und Cyanid, dem Aurichlorid und dem Platinichlorid der Fall. Es scheint, daß, wenn ein Metall ein höheres und ein niedrigeres Chlorid bildet, immer das erstere im undissoziierten Zustande leichter löslich ist. Vielleicht hängt das damit zusammen, daß Metalloide im allgemeinen leichter löslich und leichter flüchtig sind, als Metalle. Je mehr ein Salz von dem metalloidschen Bestandteil enthält, um so mehr wird das Widerstreben des metallischen Anteils gegen eine Löslichkeit im unelektrischen Zustande überwunden.

Man hat versucht, die organischen Säuren und Basen nach ihrer Dissoziationskonstante zu klassifizieren und thatsächlich gewisse Beziehungen zwischen dieser und der Zusammensetzung und Struktur gefunden. Es ist aber aus Obigem ersichtlich, daß bei dem Dissoziationsgrad die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles von wesentlichen Einfluß ist. Auch sie wird sich regelmäßig mit der Zusammensetzung und der Struktur ändern. Es wird aber diese Änderung nach ganz anderen Gesetzen erfolgen, als die Änderung der Haftintensität der Ionen. Diese findet, wie wir oben gesehen haben, einen klaren Ausdruck nicht in der Dissoziationskonstante, sondern in der Ionenlöslichkeit. Wenn man letztere zum Maßstab der Vergleichung wählt, dürften die Beziehungen zur Zusammensetzung und Struktur reiner hervortreten. Noch mehr wird das der Fall sein, wenn man an Stelle der Säuren die Salze edlerer Metalle, namentlich die Silbersalze mit einander vergleicht.¹

Auch bei einigen im undissoziierten Zustande leicht löslichen Stoffen scheint ein gewisser Zusammenhang zwischen dieser Löslichkeit und der Haftintensität oder vielmehr dem mit ihr parallelen Atombindungsbestreben zu bestehen. So nimmt die Löslichkeit des undissoziierten Teiles ab in der Reihenfolge: Merkurichlorid, Merkuribromid, Merkurijodid. Ähnliches tritt besonders deutlich hervor bei den organischen Säuren. Die größere Haftintensität der Ionen zeigt sich nicht nur in der größeren Löslichkeit des dissoziierten, sondern auch des undissoziierten Anteiles. So sind z. B. die Sulfonsäuren leicht löslich, und die Säuren, welche Nitrogruppen enthalten, weit leichter löslich, als die nicht substituierten Säuren. Es ist aber hier der Proportionalitätsfaktor oder die Potenz der Ionenlöslichkeit,

¹ Eine Ausführung dieses Programms soll den Gegenstand einer eigenen Untersuchung bilden.

mit der die Löslichkeit des undissoziierten Teiles wächst, weit gröfser, als bei den stark dissoziierten Salzen.

Nach dem Dissoziationsgrade ist noch eine dritte Klasse zu unterscheiden, die der anorganischen starken Säuren. Es läfst sich für sie ebenso wie für die anorganischen Salze aus der Leitfähigkeit keine Dissoziationskonstante berechnen. Sie unterscheiden sich aber von den Salzen dadurch, dafs ihre Dissoziation weit gröfser ist. Da diese Säuren zum Teil flüchtig sind, z. B. die Halogenwasserstoffsäuren, sollte man für sie eine gröfsere Löslichkeit des undissoziierten Teiles, also eine geringere Dissoziation erwarten, als für die Salze. Es ist nicht zu erkennen, woher die Verschiedenheit von den Salzen rührt. Hervorzuheben ist, dafs nach RUDOLPHI die nach dessen Formel berechnete Dissoziationskonstante für viele anorganische, namentlich einwertige Säuren nahezu gleich ist. Sie beträgt für:

	HCl	HClO ₂	HClO ₄	HBr	HJ	HSCN.
<i>k</i>	4.77	4.33	5.01	6.27	5.82	4.81

Dagegen ist sie für HBrO₃ 1.44 und für die zweibasischen Säuren viel kleiner als für die einbasischen. Bei den sechs einbasischen Säuren scheint die Löslichkeit des undissoziierten Anteiles gleichfalls mit der Ionenlöslichkeit in einer engen Beziehung zu stehen. Da die Werte von *k* zwar unter sich nahezu gleich, aber etwa dreimal so groß sind, als bei den Alkalisalzen, so ist die Löslichkeit der Ionen im Vergleich zur Löslichkeit der undissoziierten Molekeln hier gröfser, als bei den Salzen.

Es ist keineswegs notwendig, dafs abnorme Werte des Dissoziationsgrades immer von einer abnormen Löslichkeit des undissoziierten Teiles herrühren. Es wird ja die Dissoziation auch bestimmt durch die Haftintensität der Ionen und durch die freie Bildungsenergie der undissoziierten Molekeln. Bei Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff ist die Gesamtlöslichkeit etwa gleich groß. Unter einem Druck von 760 mm des Gases enthält 1 l bei 10° gesättigter Lösung etwa 14 Grammmolekeln Chlorwasserstoff, 15 Grammmolekeln Bromwasserstoff und 12 Grammmolekeln Jodwasserstoff. Da die Dissoziationskonstanten nach RUDOLPHI nahezu gleich sind — 4.77, 6.27, 5.82, sind die Löslichkeiten der undissoziierten Anteile und die Ionenlöslichkeit für alle drei Halogenwasserstoffe nahezu identisch. Es liegt das daran, dafs die freien Bildungsenergien in demselben Verhältnis zunehmen, wie die Haftintensitäten.

Wir hatten oben gesehen, daß nur bei den Haloiden der edleren Metalle Ag, $\overset{I}{\text{Hg}}$, $\overset{I}{\text{Cu}}$, $\overset{I}{\text{Pb}}$, $\overset{I}{\text{Tl}}$ die Löslichkeiten vom Jodid zum Chlorid zunehmen, weil bei ihnen die Unterschiede der Haftintensitäten Chlor minus Jod größer sind, als die Unterschiede der Bildungsenergieen. Je größer die Bildungsenergieen selbst werden, um so größer werden auch ihre Differenzen, so daß bei den Haloiden der unedleren Metalle die Unterschiede der Bildungsenergieen größer sind, als die Unterschiede der Haftintensitäten. Dem entspricht es auch, daß bei den unedleren Metallen die Ionenlöslichkeiten vom Jodid zum Chlorid abnehmen. Die Wasserstoffverbindungen der drei Halogene stehen nach ihrer Bildungsenergie in der Mitte zwischen den Haloiden der edleren und der unedleren Metalle. Es sind deshalb die Unterschiede der Haftintensitäten $\text{Cl}-\text{J}$ nahezu gleich den Unterschieden der Bildungsenergieen $\text{HCl}-\text{HJ}$. Ebenso viel mehr Energie, als gewonnen wird, wenn Chlor statt Jod eine Ladung aufnimmt, muß mehr aufgewendet werden, wenn Chlorwasserstoff statt Jodwasserstoff in die Atome gespalten wird. Es ist deshalb die Ionenlöslichkeit der drei Halogenwasserstoffe nahezu gleich. Da auch die Löslichkeit der undissoziierten Anteile ziemlich genau dieselbe ist, muß der Dissoziationsgrad der drei Halogenwasserstoffe gleich groß sein.

Wie die Bildungsenergieen vom Chlorzink zum Chlornatrium rascher steigen, als die Haftintensitäten, und wie deshalb die Ionenlöslichkeit des Chlornatriums kleiner ist, als die des Chlorzinks, so ist auch bei der großen Bildungsenergie des Fluorwasserstoffes ihr Unterschied gegen die Bildungsenergie des Chlorwasserstoffes größer, als der Unterschied der Haftintensitäten. Es wird allerdings mehr Energie gewonnen, wenn Fluor- atome, als wenn Chloratome in Ionen übergehen, aber noch größer ist der Mehraufwand von Energie, um Fluorwasserstoff, als um Chlorwasserstoff in die Atome zu spalten. Es ist deshalb die Ionenlöslichkeit des Fluorwasserstoffes kleiner, als die des Chlorwasserstoffes. Da die Löslichkeit der undissoziierten Molekeln bei beiden Halogenwasserstoffen etwa dieselbe sein dürfte, ist der Dissoziationsgrad des Fluorwasserstoffes sehr viel kleiner, als der des Chlorwasserstoffes.

Es war oben (S. 462. 463) darauf hingewiesen worden, daß vielleicht die unverhältnismäßig starke Zunahme der freien Bildungsenergie vom Chlorzink zum Chlornatrium auf einer Polymerisation des

letzteren beruht. Die große Zunahme der freien Bildungsenergie vom Chlorwasserstoff zum Fluorwasserstoff ist wohl mit Sicherheit auf Polymerisation zurückzuführen. Es ist bekannt, daß der Dampf des Fluorwasserstoffes zum großen Teil aus Molekeln H_2F_2 besteht.

Der dritte Faktor in der Bestimmung des Dissoziationsgrades, die Haftintensität der Ionen, scheint sich besonders darin geltend zu machen, daß im allgemeinen zweibasische und dreibasische Säuren weniger dissoziiert sind, als einbasische. Je mehr Ladungen dasselbe Ion zu tragen hat, um so geringer ist die Festigkeit, mit der die einzelnen zurückgehalten werden. Es ist möglich, daß die kleinere Dissoziation der Schwefelsäure und der Phosphorsäure gegenüber der Salzsäure, Salpetersäure etc. hierauf zurückzuführen ist. Eine sichere Entscheidung kann noch nicht gefällt werden, weil es schwer ist, den Einfluß jedes der drei Faktoren, der Haftintensität, der Bildungsenergie und der Löslichkeit des undissoziierten Teiles, getrennt zu bestimmen.

Die Stärke der Ionen eines Elektrolyten bedingt nicht so sehr einen bestimmten Dissoziationsgrad, als vielmehr eine bestimmte maximale Ionenkonzentration der Lösungen. Die schwächsten Ionenbildner sind nicht unter den Metallen zu finden, sondern unter den organischen Radikalen. Die Alkyle haben eine gewisse, wenn auch äußerst geringe Tendenz zur Aufnahme positiver Ladungen. Ihre Salze, die Ester, spalten demnach eine äußerst minimale Anzahl von Ionen ab. Immerhin beweist der Vorgang der Verseifung, daß eine allmähliche Abspaltung positiv geladener Alkyle erfolgt, die dann mit den Hydroxylionen zu wenig dissoziierten Alkoholen zusammentreten. Die Dissoziation der Ester ist durch die Leitfähigkeit oder durch die Gefrierpunktserniedrigung nicht direkt nachzuweisen. Aber gleiches gilt für Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid. So wie die Ionenkonzentration einer gesättigten Lösung des Chlorids von Silber oder Quecksilber größer ist als die des Jodids, wird auch die Ionenkonzentration in einer Lösung eines Alkylchlorids größer sein müssen als in der eines Alkyljodids. Daß dies der Fall ist, geht daraus hervor, daß Äthylchlorid mit Jodwasserstofflösung schnell unter Bildung von Jodäthyl reagiert, während Äthyljodid von Salzsäure nicht verändert wird.¹ Es ist

¹ LIEBEN, nach BEILSTEIN'S Handbuch.

die Reaktion ganz analog der Umsetzung von Silberchlorid mit Jodwasserstoff, und sie beweist, daß die Konzentration der Chlorionen aus dem Äthylchlorid, wenn auch klein, doch größer ist als die Konzentration der Jodionen aus dem Äthyljodid. Da sich Äthyljodid mit Cyankalium unter Bildung von Äthylcyanid umsetzt, zeigt sich auch in dieser Reaktion, daß das Cyanion noch schwächer ist als das Jodion. Dasselbe ergibt sich auch aus dem fast absoluten Mangel an Dissoziation beim Quecksilbercyanid und der geringen Dissoziation des Silbercyanids, sowie aus der weiter unten zu besprechenden Thatsache, daß die Cyanide weit mehr zur Bildung komplexer Salze neigen als die Jodide.

III. Elektroaffinität und Komplexbildung.

Um den Begriff der komplexen Verbindungen zu präzisieren, soll zunächst folgende Definition für dieselben gegeben werden.

Komplexe Verbindungen sind solche, in denen einer der ionogenen Bestandteile eine Molekularverbindung aus einem einzeln existenzfähigen Ion („Einzalion“) mit einer elektrisch neutralen Molekel („Neutralteil“) darstellt.

So besteht z. B. das Kaliumferricyanid aus den beiden ionogenen Bestandteilen K_3 und $FeCy_6$, von welchen letzterer den Neutralteil $FeCy_3$ nach Art einer Molekularverbindung mit den Einzalionen Cy_3 vereinigt enthält.

Wir wollen zunächst solche komplexe Salze ins Auge fassen, deren neutraler Bestandteil, wie $FeCy_3$ vom Typus eines Salzes ist.

Auf die Frage, wodurch die Existenz solcher komplexer Salze erkannt werden kann, braucht hier nicht näher eingegangen zu werden; erwähnt sei nur, daß unter unsere Definition auch die sogenannten Doppelsalze¹ fallen, die sich von den bisher in engerem Sinne komplex genannten Salzen nur graduell dadurch unterscheiden, daß sie in Lösung viel stärker in die beiden Einzelsalze zerfallen sind. So besteht der Alaun in verdünnter Lösung zum größten Teil aus Ionen K^+ , Al^{+++} und SO_4^{--} , also der Neutralteil Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$ befindet sich zum großen Teil außer Verbindung mit dem Einzalion SO_4 .

¹ Siehe OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) 3, 596 ff.

Die Existenz eines Doppelsalzes in der Lösung ist immer sicher bewiesen, wenn die Löslichkeit auch nur einer seiner Komponenten höher ist, als in deren reiner Lösung oder als sie nach der von NERNST¹ entwickelten Formel der Löslichkeitserniedrigung in Gegenwart der anderen Komponente sein müßte. Eine geringere Löslichkeit jeder Komponente ist nicht notwendig auf die Gegenwart von Doppelsalmolekülen in der Lösung zurückzuführen, was die besondere Natur des Bodenkörpers die geringere Löslichkeit herbeiführen könnte. Aber auch in diesem Falle wird sich mehr die Existenz komplexer Moleküle in der Lösung nachweisen lassen, beim Alaun z. B. durch Rückdrängung der Hydrolyse des Aluminiumsulfats.

Worauf ist nun dieser graduelle Unterschied in der Komplexität des Alauns und des Kaliumferricyanids begründet?

Die Beantwortung dieser Frage liefert uns für die Beurteilung der Stärke der Ionen sofort folgende zwei wichtigen Gesichtspunkte

1. Der Neutralteil.

Je größer das Ionisationsbestreben der Komponenten des Neutralteiles des Komplexes ist, um so loser wird der Zusammenhalt des Komplexes sein. Demnach werden sich als Neutralteile von Komplexen vorwiegend solche Salze eignen, deren Komponenten schwache Ionen sind: denn als Neutralteil des Komplexes ist ihre aktive Masse geringer als im freien Zustande, so daß ihre Dissoziation kleiner wird; sie entgehen der Notwendigkeit, sich der Ionenspaltung zu unterziehen.

In der That ergibt ein Überblick der komplexen Salze mit unzweifelhafter Deutlichkeit, daß die Tendenz zur Komplexbildung mit abnehmender Elektroaffinität steigt. Die einwertigen Alkalimetallsalze sind dementsprechend fast nie Neutralteile eines komplexen Ions; nur die Salze vom Typus des Seignettesalzes, des Glaserits $\text{KNa}_3(\text{SO}_4)_2$, das Salz KNaCO_3 gehören hierher, Salze, die in der Lösung größtenteils in ihre Komponenten gespalten sind. Allerdings mag hier hervorgehoben werden, daß möglicherweise in konzentrierteren Lösungen selbst einheitlicher Salze solche Komplexbildungen vorkommen, so daß KCl etwa teilweise Ionen K^+ und

¹ NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) 4, 372.

$(KCl_2)^-$ bildet, deren letzteres aus dem Einzelion Cl und dem Neutralteil KCl bestehen würde.¹ Da sich solche komplexe Ionen einfacher Salze dem Massenwirkungsgesetz gemäß um so reichlicher bilden müssen, je größer die Konzentration der Komponenten des komplexen Ions, also des Einzelions neben dem Neutralteil ist, so ist es sehr plausibel, gerade bei den starken Elektrolyten solche Komplexbildung anzunehmen, wie sie z. B. für ein schwächeres, einfaches Salz, das Cadmiumjodid, nachgewiesen ist, welches nach HITTORF² in größerer Konzentration Ionen Cd^{++} und CdJ_4^{--} bildet, in welch letzterem Komplex CdJ_2 als Neutralteil neben den Einzelionen J_2 enthalten ist.

Auch das Cadmiumsulfat muß gemäß der auffallenden Konstitution seiner Hydrate ($CdSO_4 + \frac{8}{3}H_2O$ und $\frac{5}{3}H_2O$) komplexe Molekeln der Bruttoformel $Cd_3(SO_4)_3$ bilden, deren Konstitution etwa $Cd^{++}[2CdSO_4 \cdot SO_4]^{--}$ mit komplexem Anion, oder $[Cd \cdot 2CdSO_4]^{++}SO_4^{--}$ mit komplexem Kation, oder auch mit zwei komplexen Ionen $[Cd \cdot CdSO_4]^{++} [CdSO_4 \cdot SO_4]^{--}$ sein könnte.

Daß in konzentrierten Lösungen einfacher Salze komplexe Molekeln vorkommen, wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß ihre Existenz in den Lösungen von Gemischen ähnlicher, vollkommen isomorpher Salze nachgewiesen ist. Die Bestandteile einer isomorphen Mischung sollten in der gesättigten Lösung in weit geringerer Menge vorhanden sein, als in der Lösung der reinen Salze, einmal wegen der Gegenwart eines gleichionigen Salzes in der Lösung nach dem Massenwirkungsgesetz, und sodann deshalb, weil das Potential des festen Salzes durch die Beimengung des isomorphen Salzes verringert ist. BODLÄNDER³ hat aber gezeigt, daß nach den Bestimmungen von FOCK⁴ folgende Salze in gewissen Mischungen mit isomorphen Stoffen größere Löslichkeit haben als im reinen Zustande: Chlorammonium, Bleinitrat, Kaliumsulfat, Baryumformiat, Strontiumdithionat und Bleidithionat in Gemischen mit Chlorkalium, Strontiumnitrat, Ammoniumsulfat, Bleiformiat, Bleidithionat und Strontiumdithionat. In den Lösungen von Chlorkalium und Chlorammonium sind wahrscheinlich neben den Ionen K^+ , NH_4^+ und Cl^- auch Ionen $[NH_4Cl_2 \cdot Cl]^-$ vorhanden.

¹ Vergl. BREDIG, *Zeitschr. physik. Chem.* (1894) 13, 203.

² HITTORF, *Ostw. Klassiker* 23, 101.

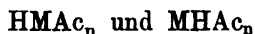
³ *Neues Jahrb. f. Mineral.* (1898) 12, 81.

⁴ *Zeitschr. Kryst.* (1897) 28, 337.

Eine jedenfalls viel erheblichere und sicher nachgewiesene Fähigkeit zur Bildung komplexer Salze zeigen schwächere Ionen, als die einwertigen Alkalimetalle. Schon die Erdalkalien, obgleich noch relativ starke Ionen, bilden häufig komplexe Ionen, namentlich das Magnesium ist dafür charakteristisch, welches als Chlorid im Karnallit $K[MgCl_2]$ den Neutralteil des Komplexes $[MgCl_2Cl]^-$ bildet.

Sehr ausgeprägt ist die Neigung zur Komplexbildung bei den noch schwächeren, dreiwertigen Ionenbildnern, deren Prototyp unter den Kationen das Aluminium ist. Die Existenz des Kryoliths Na_3AlF_6 , der vielen Alkalialuminiumsilikate (Feldspate, Granate etc.), des Natriumaluminiumchlorids $NaAlCl_4$ und vor allem der Alaune bringen dies zur Evidenz. Die Abneigung des Aluminiums gegen die Ionenladung dokumentiert sich im Einklang mit der Komplexbildung in der leichten Hydrolysierbarkeit seiner Salze. Ebenso deutlich ist die Neigung zur Komplexbildung bei den Chromisalen. Das Sulfat liefert sogar eine komplexe Säure $H_2^{++}[Cr_2(SO_4)_3 \cdot SO_4]^{++}$, die in frisch bereiteter Lösung nicht einmal freie SO_4 -Ionen enthält, wie die Nichtfällbarkeit mit $BaCl_2$ beweist.¹ Der Chromalaun und das von KISTIAKOWSKY² genau untersuchte Silberchromioxalat $Ag_3^{+++}[Cr(C_2O_4)_3]^{---}$ sind weitere Belege hierfür.

Steigt man in der Reihe der Zersetzungsspannungen, also der Elektroaffinität noch tiefer hinab, so kommt man zu den Schwermetallen, deren zahllose komplexe Salze keiner speziellen Darlegung bedürfen. Die komplexen Eisen-, Antimon-, Arsen-, Kupfer-, Silber-, Gold-, Platinverbindungen sind ja Prototyp komplexer Ionen. Die schwächsten Ionenbildner, also die edelsten Metalle, Gold und Platin, sind in Form selbständiger, also nichtkomplexer Ionen fast völlig unbekannt. Nur ein Ionenbildner, der Wasserstoff, verdient eine besondere Behandlung, insofern er in doppelter Eigenschaft in komplexen Verbindungen auftreten kann. Nach der gegebenen Definition sind nämlich sowohl die komplexen Säuren, wie die sauren Salze komplexe Verbindungen, und ein prinzipieller Unterschied besteht zwischen den Verbindungen



offenbar nicht (M =Kationen-, Ac =Anionenbildner).

Es ist nur die Frage, ob M oder H im Verband des komplexen Ions sich befindet, ob also die Dissoziation im Sinne

¹ Litteratur und Thatsachen siehe DAMMER, *Handb. d. anorg. Chem.* 3.

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1890) 6, 106.

H^+ und $[MAc_n]^-$ (komplexe Säure)
 oder M^+ und $[HAc_n]^-$ (saures Salz)
 erfolgt.

Kennt man jedoch die relative Elektroaffinität von M und H , so ist die Frage ohne weiteres zu entscheiden: das schwächere von beiden Ionen wird dem Komplex angehören, das stärkere einzeln vorhanden sein. Diese Folgerung läßt sich an der Erfahrung in weitestem Umfange bestätigen. Die starken Ionen, wie die Alkalien, drängen den Wasserstoff in den Komplex und bilden somit saure Salze, wie $K^+[HSO_4]^-$, $K^+[HF_2]^-$, $Ca^{++}[H_2(CO_3)]_2^{--}$, $K^+[HC_2O_4]^-$ u. s. w. Kationen dagegen, die schwächer als Wasserstoff sind, wie Hg^{II} , Fe^{III} , Au^{III} , Pt^{IV} , Ag bilden komplexe Säuren, z. B. $H_2^{++}[HgCl_4]^{--}$, $H_3^{+++}[FeCy_6]^{--}$, $H^+[AuCl_4]^-$, $H_2^{++}[PtCl_6]^{--}$, $H^+[AgBr_2]^-$.

2. Das Einzelion.

Wir haben bisher nur die Rolle des Neutralteils der komplexen Ionen betrachtet und wenden uns nun dem Einzelion zu.

Die Thatsache, daß als Produkt der Elektrolyse komplexer Verbindungen fast nie das komplexe Ion, sondern nur sein Einzelion entladen auftritt, beweist, daß die Elektroaffinität des komplexen Ions größer ist, als die eines Einzelions. Es wird mit anderen Worten die Elektroaffinität des Einzelions durch Hinzutritt des Neutralteils verstärkt.

Da nämlich der Zerfall des entladenen Komplexes ein von selbst verlaufender Vorgang ist, so ist der Inhalt an freier Energie beim Komplex größer als beim Einzelion, und dies Plus an freier Energie muß sich bei Ausnutzung in Gestalt von elektrischer Energie als eine gegen das Einzelion erhöhte Zersetzungsspannung äußern.¹

Diese höhere Zersetzungsspannung, d. h. größere Haftintensität der elektrischen Ladung an einem komplexen Ion kann auch durch folgende physikalische Betrachtung plausibel gemacht werden:

Durch den Neutralteil wird das Volumen, also die Oberfläche, des Einzelions vergrößert, so daß die stets gleiche Ionenladung

¹ Dieser thermodynamische Beweis steht im Widerspruch mit Messungen von J. WAGNER (Habilitationsschrift, Leipzig 1898, S. 113 ff.; die dort angenommenen Zersetzungspunkte sind jedoch so wenig ausgeprägt, daß sie jedenfalls sekundären Erscheinungen der Elektrolyse (insbesondere wohl Depolarisation der Kathode durch die Edelmetalllösung) ihr Dasein verdanken.

von 96540 Coulombs (pro Valenz) auf dem komplexen Ion ein niedrigeres Potential, also größere Haftintensität, besitzt, wie auf dem Einzelion. Auch mit der NERNST'schen Annahme von Elektroatomen würde die Volumenvergrößerung des Ions ein festeres Haften dieses Elektrons ergeben, da ein größerer Bereich der Umgebung des Elektrons von Materie erfüllt ist, die dasselbe vermöge ihrer dem leeren Raum überlegenen Dielektrizitätskonstante an sich zieht, indem eine größere Zahl der ausstrahlenden Kraftlinien Materie durchsetzt.¹ Derselbe Grund läßt sich dafür anführen, daß die höherwertigen Ionen schwächer sind, als die niedrigerwertigen, was insbesondere bei verschiedenen Valenzstufen desselben Metalles auffällt; es muß eben die gleiche Quantität Materie bei Aufnahme mehrerer Ladungen ein höheres elektrisches Potential als bei weniger Ladungen erhalten, d. h. das Bestreben der Ladung, sich von dem Ion zu trennen, wächst mit der Valenz, oder, was dasselbe ist, die Elektroaffinität sinkt mit steigender Valenz.

Es liegt nahe, dem Einfluß des Volumens auch bei anderen als komplexen Ionen nachzugehen, und ein Blick auf die bekannte LOTHAR MEYER'sche Kurve der Atomvolumina der Elemente lehrt in der That, daß zwar keine strenge, aber doch höchst auffällige Beziehung zwischen der Elektroaffinität und dem Atomvolumen besteht. Die besonders starken Ionen, die einwertigen Alkalimetalle, bilden nämlich gleichzeitig die abnorm hohen Maxima der Atomvolumenkurve; und zwar in vollem Einklang mit der weiter unten (S. 497) zu besprechenden Beziehung, daß die Stärke der Ionenbildner in einer natürlichen Gruppe mit dem Atomgewicht steigt, nehmen auch die entsprechenden Atomvolumina im gleichen Sinne zu. Selbst das Herausfallen der Schwermetalle Cu, Ag, Au aus der ersten natürlichen Gruppe stimmt aufs beste mit der Atomvolumenkurve, da diese sehr schwachen Ionenbildner auch ganz an den Minimalstellen der Volumenkurve sich finden.

Es kann hiernach sowohl empirisch wie theoretisch als nachgewiesen gelten, daß, abgesehen von der individuellen Natur des Ions, sein Volumen die Elektroaffinität wesentlich in dem Sinne beeinflusst, daß beide Größen gemeinsam wachsen.²

¹ Diese Anschauung verdanken wir einer Besprechung mit unserem verehrten Freunde W. NERNST; vergl. auch NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) 13, 531.

² Natürlich wird nicht das Atomvolum des festen Stoffes, sondern dasjenige im Zustande des gelösten Ions hier primär maßgebend sein, doch

Welche Einzelionen nun besonders einer Stärkung ihrer Elektroaffinität bedürfen, also zu Komplexbildung neigen werden, ist fast selbstverständlich zu beantworten: Je schwächer ein Einzelion ist, um so weitergehend wird es sich durch Addition von Neutralteilen komplex zu machen suchen, wenn es durch ein starkes entgegengesetztes Ion zur Dissoziation gezwungen wird (siehe S. 457).

Doppelnitrate sind sehr selten, Doppelsulfate und Doppelhaloide äußerst häufig. In der Reihe Chlor-Brom-Jod-Cyan finden wir eine höchst augenfällige Zunahme in der Neigung zur Komplexbildung, z. B. wächst die Löslichkeit der Silberverbindungen in den entsprechenden Kaliumsalzen, die durch Bildung komplexer Verbindung bedingt ist, wie allgemein bekannt in der Richtung, daß KCl wenig AgCl, KBr mehr AgBr, KJ viel AgJ und KCy äquivalente Menge AgCy löst. Besonders charakteristisch ist die Neigung des Cyans zur Bildung komplexer Verbindungen. Sie geht Hand in Hand mit der großen Schwäche des Cyanions, welche aus der Nichtdissoziation von HCy, HgCy₂, der Schwerlöslichkeit der Schwermetallcyanide und der Hydrolyse¹ des Kaliumcyanids deutlich zu ersehen ist.

Besonders schwache Einzelionen, bei denen man danach ebenfalls starke Komplexbildung erwarten darf, sind — schon wegen ihrer Mehrwertigkeit — Sauerstoff und Schwefel.

Die Zersetzungsspannung der O-Ionen und S-Ionen ist äußerst gering. Sie läßt sich ihrem genauen Werte nach nicht bestimmen, weil Lösungen mit meßbarer Konzentration an O- und an S-Ionen sich nicht darstellen lassen. Schon darin zeigt sich die Schwäche beider Ionen, daß sie sich sofort, wenn man z. B. K₂O oder K₂S in Wasser bringt, der in ihm in minimaler Menge enthaltenen H-Ionen bemächtigen und mit ihnen OH- und SH-Ionen bilden. Auch in der geringen Löslichkeit fast aller Oxyde und Sulfide zeigt sich die Schwäche der O- und S-Ionen. Bei den Sulfiden tritt sie außerdem noch in der großen Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen von Schwefelionen mit unlöslichen Sulfiden, z. B. [SnS₃]⁻⁻⁻ zu Tage.

fehlen über letzteres bisher jegliche Kenntnisse, da die komplizierte Bedeutung der spez. Gewichtsmodule vorläufig keine Unterlagen dafür bieten.

¹ Die Hydrolyse ist ein Kennzeichen für die Schwäche eines Ionen, insofern sie (bei saurer Reaktion) die Unterlegenheit des Kations oder (bei alkalischer Reaktion) des Anions gegenüber dem schwachen H⁺- resp. OH⁻-Ion des Wassers beweist.

Eine Verringerung der Wertigkeit bringt bei solchen Ionen eine sehr erhebliche Steigerung der Elektroaffinität zu stande; so sind die entsprechenden einwertigen Ionen OH^- und SH^- bereits stark genug, um mit den starken Alkalimetallen in Wasser lösliche, weitgehend elektrolytisch gespaltene Verbindungen zu bilden. Ganz dieselbe Stärkung zeigen alle mehrwertigen Anionen mit durch Wasserstoff verringerter Wertigkeit, d. h. in den sauren Salzen. So ist das Ion HSO_4^- stärker, als SO_4^{--} , so ist H_2PO_4^- stärker, als HPO_4^{--} , stärker als PO_4^{---} , denn NaH_2PO_4 vermag noch etwas H-Ionen zu bilden, es reagiert sauer, Na_2HPO_4 ist bereits schwach hydrolytisch gespalten und Na_3PO_4 ist völlig hydrolysiert; dasselbe illustriert die vom tertiären zum primären Calciumphosphat ansteigende Wasserlöslichkeit.

Wie in den sauren Salzen schwache Anionen durch Verminderung ihrer Wertigkeit gestärkt werden, so stellen die basischen Salze in gleicher Weise gestärkte Kationen dar: Das dreiwertige deshalb schwache Bi^{+++} bildet keine wasserbeständigen Salze, wohl aber das einwertige BiO^+ , analog verhält sich Sb, und die Uranylsalze mit dem Ion UO_2^{++} sind sogar die einzigen existenzfähigen Kationen des Urans. Im gleichen Sinne spricht die Neigung der Ferrisalze zur Bildung basischer Verbindungen, die bei den Ferrosalzen fehlt. Auch durch teilweise Addition des Anions an schwache Kationen wird eine Wertigkeitsverringern und Stärkung der Kationennatur herbeigeführt. Ein besonders interessantes Beispiel hierfür liefern die Chromisalze. Das Chromiion Cr^{+++} ist als dreiwertig sehr schwach (siehe S. 476) und deshalb additionsbedürftig. Nun scheinen in der That die grünen Chromisalze nur einen Teil ihres anionischen Bestandtheiles wirklich als Anionen zu besitzen, während der andere Teil an das Kation addiert ist. Sehr deutlich ist dies beim Chromisulfatchlorid, nach uns $[\text{CrSO}_4]^+ \text{Cl}^-$, welches gemäß seinem Verhalten gegen BaCl_2 das SO_4 nicht als selbständiges Ion enthält; nach PÉLIGOT sind bei den grünen Salzen nur $\frac{2}{3}$ des Anions in Form von Einzelionen vorhanden, während die violetten Salze nicht komplex sind, demgemäß den anionischen Teil vollständig frei enthalten.

Man kann offenbar sowohl die Anionen der sauren, wie die Kationen der basischen Salze als durch H-, resp. O- oder OH-Addition komplexe Ionen betrachten.

Bei dieser Gelegenheit scheint es angebracht, noch die Erfahrung hervorzuheben, daß bei den meisten bekannten komplexen Anionen

das Einzelion mit dem anionischen Bestandteil des Neutralsalzes gleichartig ist, so sind z. B. zwar Verbindungen wie K^+ , $AgCy_2^-$ bekannt, nicht aber K^+ , $AgCyCl^-$.

Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß Neutralteil und Einzelion einen homogenen Komplex bilden müssen, um als komplexes Ion zu fungieren. Die Homogenität ist aber um so leichter erreichbar,¹ in je näherer chemischer Analogie die beiden Komponenten des komplexen Ions stehen. In dem gewählten Beispiel ist offenbar die chemische Analogie zwischen $AgCy$ und Cy größer, als zwischen $AgCy$ und Cl , und so wird allgemein von den verschiedenen möglichen Komplexen derjenige der stabilste sein müssen, der im Neutralteil dasselbe Anion enthält, wie das Einzelion.

Daß aber auch komplexe Ionen existieren, in denen das Anion des Neutralteiles und das Einzelion verschieden sind, dafür kann als Beleg der Kainit $K[MgSO_4Cl]$ angeführt werden. Ebenso sind die Doppelsalze des $HgCl_2$ mit Chromaten, wie z. B. $K_2CrO_4 \cdot 2HgCl_2$, als komplexe Anionen, wie hier $[2HgCl_2 \cdot CrO_4]^{--}$, mit gemischt anionischen Bestandteilen zu betrachten. Außerdem sind soeben von klassischer Hand² zwei hochinteressante Beispiele in Gestalt der Säuren H_2PtCl_4O und H_2AuCl_3O entdeckt worden. Ihre Ionen sind als Kation der Wasserstoff H^+ , als Anion die Komplexe $PtCl_4(OH)^-$ oder $[PtCl_4O]^{--}$ resp. $AuCl_3(OH)^-$ oder $[AuCl_3O]^{--}$, wie sich aus ihrem Überführungsverhalten ergibt, oder im Sinne unserer Auffassung das Einzelion $(OH)^-$ oder O^{--} , verstärkt durch Addition der Neutralteile $PtCl_4$, resp. $AuCl_3$. Obwohl die Leitfähigkeiten dieser interessanten Säuren nicht gemessen sind, so zeigt doch ihr Verhalten gegen Lackmus und die Angabe, daß ihr Leitvermögen „mäßig gut“ sei, mit Sicherheit, daß ihr Dissoziationsgrad zum mindesten der einer schwachen organischen Säure sei, also ungeheuer überlegen demjenigen des Wassers. Dies ist wohl einer der auffallendsten Belege für die Stärkung eines schwachen Einzelions durch Addition eines Neutralteiles.

Bei allen bisher betrachteten komplexen Ionen mit einer salzartigen Verbindung als Neutralteil muß es auffallen, daß immer das Anion und nie das Kation komplex ist. Dies steht in ursächlichem Zusammenhang mit der weiter unten zu besprechenden Tatsache, daß es nur wenige Anionen von so großer Elektroaffinität

¹ Wie aus den Löslichkeitsverhältnissen bekannt ist.

² HITTORF und SALKOWSKI, *Zeitschr. phys. Chem.* (1899) 28, 546.

giebt, wie die starken Kationen. Den letzteren gegenüber wird demgemäß meist das Bedürfnis der schwächeren Anionen zur Geltung kommen, sich durch Addition eines Neutralteiles zu verstärken.

Da wir nun aber in den Anionen NO_3 , ClO_3 , ClO_4 solche von sehr grosser Elektroaffinität kennen gelernt haben, und andererseits kein Mangel an schwachen Kationen ist, so liegt offenbar die Möglichkeit vor, auch komplexe Kationen zu konstruieren.¹ Ein geeignetes Ausgangsmaterial ist das Silbernitrat, welches das schwache Ag^+ mit dem starken NO_3^- vereinigt. Aus Gründen der chemischen Analogie geeignete Neutralteile des Ag^+ sind Ag-Salze mit möglichst schwachen Anionen, und in der That zeigt die Litteratur, daß schwerlösliche Ag-Salze in AgNO_3 -Lösung um so reichlicher aufgenommen werden, je schwächer ihr anionischer Bestandteil ist, so ist AgJ sehr reichlich und sehr viel stärker löslich als AgCl , und es ist Herrn HELLWIG im Göttinger Institut für physikalische Chemie auf unsere Veranlassung gelungen, ein komplexes Salz $[\text{Ag}_3\text{J}](\text{NO}_3)_3$ in Lösung und fester Form nachzuweisen; bei ersterem würde demnach das komplexe Ion $[\text{Ag}_3\text{J}]^{++}$ aus den Einzelionen Ag_3^{++} und dem Neutralteil AgJ gebildet sein.² Es ist hiernach zu vermuten, daß AgNO_3 mit AgCy noch erheblich komplexer als mit AgJ sein wird. Obwohl systematische Untersuchungen bisher fehlen, so läßt doch die mehrfach bemerkte Löslichkeit von schwachen Salzen schwacher Kationen in den entsprechenden Nitraten die Richtigkeit unserer Annahme der allgemeinen Existenz komplexer Kationen unzweifelhaft erscheinen.

So hat man höchstwahrscheinlich den Boracit $\text{Mg}_3\text{B}_3\text{O}_{11} \cdot \text{MgCl}_2$ als aus dem komplexen Kation $[\text{Mg.Mg}_3\text{B}_3\text{O}_{11}]^{++}$ und den Anionen Cl_2^- — bestehend aufzufassen, sicherlich enthält der Apatit $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$ das komplexe Kation $[\text{Ca}.3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8]^{++}$ und auch die neuerdings von PRUSSIA⁴ beschriebenen Verbindungen von HgCy_2 mit Merkursalzen sind als komplexe Kationen mit dem Einzelion Hg^{II} und dem Neutralteil HgCy_2 anzusehen.

¹ Die formale Möglichkeit der Existenz komplexer Kationen ist bereits von KISTIAKOWSKY l. c. (S. 474) S. 113 erwähnt worden.

² Siehe DAMMER, *Handb. d. anorg. Chem.*

³ Daß in der Lösung dieses komplexen Salzes das Jod bei der Elektrolyse wirklich zur Kathode wandert, ist von Herrn HELLWIG ebenfalls bestätigt worden.

⁴ *Gazz. Chim. Ital.* (1898) 28, II, 113.

Eine besondere Gruppe komplexer Elektrolyte enthält Ionen, die nicht aus Einzelionen und Neutralteil, sondern aus zwei oder mehr Ionen aufgebaut sind. Hierher gehören die Anionen der sauren Salze, z. B. HSO_4^- aus SO_4^{--} und H^+ , die Kationen der basischen Salze, z. B. UO_3^{++} aus U^{+++++} und 2O^{--} , BiO^+ aus Bi^{+++} und O^{--} , ferner die komplexen Ionen, die sich höchst wahrscheinlich in Lösungen ternärer und quaternärer Salze infolge stufenweiser Dissoziation finden, z. B. $[\text{BaCl}]^+$, $[\text{KSO}_4]^-$ und endlich Ionen vom Typus der FEHLING'schen Lösung, also $[\text{COO}.\text{CHOCuOHC}.\text{COO}]^-$ und ähnliche. Auch diese komplexen Ionen zeigen große Unterschiede in dem Grade der Komplexität, d. h. in der Beständigkeit. Die Einzelionen sind um so fester an einander gebunden, je schwächer sie sind. Die Weinsäure giebt nur mit Metallen von geringer Elektroaffinität komplexe Tartrationen, nicht mit Alkali- und Erdalkalimetallen und von den Eisenionen nur mit den schwachen Ferri-, nicht mit den starken Ferroionen, von den Kupferionen nur mit den Cupri-, nicht mit den Cuproionen. Andererseits bilden diese schwachen Metallionen nur mit solchen organischen Anionen ein komplexes Anion, die eine oder mehrere alkoholische Hydroxylgruppen enthalten. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß das Metall ein alkoholisches Wasserstoffatom ersetzt. Die geringe Stärke des durch Abspaltung eines alkoholischen Wasserstoffes entstehenden Anions RO^- macht im Einklang mit den früheren Erwägungen erklärlich, daß ein aus beiden gebildetes komplexes Anion besonders beständig, besonders wenig dissoziiert ist. Auf gleicher Ursache beruht es, daß nur äußerst schwache Kationen, wie U und Bi, mit den schwachen Anionen O komplexe Kationen von hoher Beständigkeit bilden. Auch die Neigung zur Bildung der komplexen Anionen der sauren Salze zeigt sich nur bei relativ schwachen Anionen wie SO_4 , PO_4 , CO_3 ; es scheint, daß die Fähigkeit zur Bildung saurer Salze in höherem Grade abhängt von der Schwäche des nicht komplexen Anions als von der Mehrwertigkeit, auf die sie meist zurückgeführt wird. Die ziemlich starke Unterschwefelsäure bildet, obwohl sie zweiwertig ist, keine sauren Salze. Die schwachen Säuren, Flusssäure und Essigsäure, bilden saure Salze, obwohl sie einwertig sind, und die ziemlich schwache Oxalsäure bildet, obwohl sie zweiwertig, ist ein Salz $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, gleich als ob sie vierwertig wäre.

Es sind diese Ionen, die aus mehreren Ionen, nicht aus Ion und Neutralteil zusammengesetzt sind, deshalb in die oben S. 18 gegebene Definition nicht aufgenommen worden, weil sie mehr zu

den zusammengesetzten Ionen vom Typus SO_4 , CH_3ClCO_2 , MnO , u. s. w. gehören, und sich schwer von ihnen abgrenzen lassen. Andererseits allerdings besteht nur ein mehr formaler Unterschied zwischen den Ionen der sauren Sulfate und der sauren Acetate, von denen nur die letzteren in Ion und Neutralteil direkt zu zerlegen sind, während das bei den ersteren nur möglich ist, wenn sie das doppelte des gewöhnlich angenommenen Molekulargewichts besitzen.

3. Einfache Neutralteile.

Unsere bisherigen Betrachtungen haben sich auf solche komplexe Salze beschränkt, deren Neutralteile nach dem Typus der Salze binär zusammengesetzt sind, so daß solche Neutralteile für sich — wenn auch wegen der Schwäche ihrer Ionen nur wenig — dissoziationsfähig sind. Unsere Definition umfaßt jedoch absichtlich auch solche Komplexe, deren Neutralteil einheitlich und nicht (mehr) ionenspaltbar ist.

Die allgemeinst bekannten solcher komplexen Salze sind die Ammoniakverbindungen, bei denen ein oder mehrere Molekeln NH_3 die Rolle des Neutralteiles in komplexen Kationen übernehmen, und wie ein Überblick lehrt, offenbar und vorzugsweise schwache Kationen in ihrer Elektroaffinität stärken. Schon die relativ starken Erdalkalisalze bilden — allerdings leicht zersetzliche — NH_3 -Verbindungen. Längst bekannt sind die Cupriammoniakverbindungen, bei denen die schwachen Cupriionen das Einzelion darstellen, vgl. BODLÄNDER¹ ist die Existenz von Silberammoniakionen der Zusammensetzung $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_2]^{++}$ nachgewiesen worden, und in größter Vollständigkeit sind durch die neueren Forschungen WERNER², JÖRGENSEN's und ihrer Mitarbeiter die Amminsalze des Chroms, Kobalts, Platins etc. bekannt geworden, deren Ionenzustand namentlich von WERNER untersucht und in sein bekanntes System gebracht wurde.

Nach den vorhergehenden Betrachtungen ist hier zu erwarten, daß, je schwächer das Schwermetallkation ist, um so größer seine Neigung zur Addition des Neutralteiles NH_3 sein wird. Hiermit steht im Einklang, daß thatsächlich immer von dem mehrwertigen Ion das wenigerwertige an Ammoniakadditionsneigung übertroffen wird. Während die Cuprosalze nur in beschränktem Maße NH_3 addieren, thun dies bekanntlich die Cupriverbindungen mit größter Vorliebe:

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) 9, 730.

² Siehe *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 171, Referat 55 über JOANNIS.

Die Festigkeit, mit der Ammoniak in diesen komplexen Kationen, gehalten wird, läßt sich zahlenmäfsig durch Messung des NH_3 -Partialdruckes solcher Salze feststellen. Obwohl Messungen darüber nicht vorliegen, zeigt doch die Thatsache, dafs die Kobalto- und Merkurammoniaksalze schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ihr NH_3 verlieren, während die Cobalti- und Merkurverbindungen völlig beständig sind, dafs in letzteren das NH_3 viel fester haftet, also in der That auch hier der höheren Wertigkeitsstufe das höhere Additionsvermögen zukommt.¹ Auch die Bildungswärmen von Amminsalzen aus Ammoniak und Salz können einen Maafsstab für die Festigkeit der NH_3 -Bindungen abgeben. Neuerdings sind solche Zahlen von MATIGNON² zusammengestellt worden, aus denen z. B. die analogen Verbindungen $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ mit den Dissociationswärmen 119 resp. 103 K schliessen lassen, dafs das NH_3 an dem schwächeren Zn fester haftet, als an dem stärkeren Ca. Andere Amminsalze dissoziieren nicht analog, wie $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ in $2\text{NH}_3 + \text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, während $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ in $4\text{NH}_3 + \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ zerfällt, sodafs hier keine Vergleichbarkeit vorliegt. Über eine solche Vergleichbarkeit wären besondere Hypothesen erforderlich, zu deren Erhärtung das vorliegende Material jedoch nicht ausreichend erscheint.

Aus dem Vergleich der Dissoziationswärmen (Q) oder der NH_3 -Tensionen (T) von $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ($Q=156$ K) und $\text{PdJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ($Q=129$ K), sowie $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ ($T=1.2$ cm Hg, 0°) und $2\text{AgBr} \cdot 3\text{NH}_3$ ($T=8.8$ cm Hg, 0°), und ebenso von $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ ($T=26.3$ cm Hg, 0°) und $\text{AgBr} \cdot 3\text{NH}_3$ ($T=60.5$ cm Hg, 0°) scheint es, als ob das stärkere Anion (Cl) auch die festere NH_3 -Bindung veranlafst; dies läßt sich gemäß unseren Ansichten dahin deuten, dafs das stärkere Anion das Metall zu weitergehender Ionenbildung veranlafst, und so dessen NH_3 -Additionsbedürfnis erhöht.

Dafs bei den Platinverbindungen nur die zweiwertigen ein ausgeprägtes NH_3 -Bindungsbestreben besitzen, welches der vier-

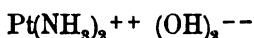
¹ Hierhin gehören auch die interessanten, von MOISSAN (*Compt. rend.* [1898] 127, 685 und *Chem. Centralbl.* [1898] 2, 1241) und von GÜNTZ entdeckten Ammoniakmetalle, die als entladene komplexe Metallammoniakionen angesehen werden können. Es ist bemerkenswert, dafs Calcium eine Verbindung $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4$, Lithium $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$, dagegen Kalium und Natrium nur KNH_3 und NaNH_3 liefern, worin sich die mit zunehmender Schwäche gesteigerte Additionsfähigkeit ebenfalls sehr auffällig ausspricht.

² *Compt. rend.* (1899) 128. 103.

wertigen Reihe fehlt, läßt sich so erklären, daß die Tendenz des Platins, vierwertige Kationen zu bilden, so gering ist, daß sie auch durch NH_3 -Addition nicht genügend gestärkt werden kann; es besitzt vielmehr eine ausgesprochene Neigung zur Anionenbildung, denn alle bekannten vierwertigen Platinverbindungen enthalten das Platin nicht einmal elektrisch neutral, sondern in einem komplexen Anion, wie mit besonderer Deutlichkeit das oben S. 479 zitierte Verhalten der HITTORF-SALKOWSKI'schen Säure beweist.

Die Platinosalze sind für sich auch elektrolytisch kaum dissoziiert, Pt^{IV} besitzt ebenfalls Neigung zur Bildung komplexer Anionen (wie in K_2PtCl_6), doch kommt seine Fähigkeit, in Kationen einzugehen, durch NH_3 -Addition noch zum Vorschein.

Wie groß die Erhöhung der Elektroaffinität durch NH_3 -Addition ist, läßt sich ermessen, wenn man bedenkt, daß selbst dies sehr schwach +-elektroaffine Pt^{IV} durch 2NH_3 derart gestärkt wird, daß es ein leicht lösliches, stark alkalisch reagierendes, also vermutlich weitgehend dissoziiertes Hydroxyd bildet, welches der Formel



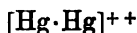
entspricht, und es nimmt nicht wunder, wenn das erheblich stärkere, wenn auch noch relativ schwache Einzelion Wasserstoff durch NH_3 -Addition zu einem komplexen Ion¹



dem Ammonium, wird, welches an Stärke, wie wir weiter unten ausführen werden, dem Kalium äußerst nahe steht.

Das Beispiel des NH_3 legt nun nahe, nach weiteren additionsfähigen, einfachen Neutralteilen zu suchen, welche die Elektroaffinität schwacher Einzelionen verstärken. Und in der That findet sich eine große Anzahl solcher vor.

Als eine sehr einfache derartige Addition kann man diejenige des gleichen Stoffes betrachten, welcher das Ion bildet, wofür als bestuntersuchtes Beispiel das Merkuroion angeführt werden kann. Das schwache, zweiwertige Merkuriion Hg^{++} addiert als Neutralteil ein zweites Hg, um damit das viel stärkere (ebenfalls zweiwertige) Merkuriion



¹ Die formale Auffassung des Ammoniums als eines durch NH_3 verstärkten Wasserstoffes ist bereits von WERNER und MIOLATI (*Zeitschr. phys. Chem.* [1893] 12, 85) ausgesprochen worden.

zu bilden. In der That hat Ogg¹ unzweifelhaft nachgewiesen, daß die Merkurosalze nicht die Formel $\text{Hg} + \text{Ac}^{1-}$, sondern $\text{Hg}_2^{++}(\text{Ac}^{1-})_2^{--}$ besitzen.

Die beiden zuletzt betrachteten einfachen Neutralteile, nämlich Metalle und Ammoniak, sowie die Derivate des letzteren (Methylamin, Pyridin u. s. w.), die hier nur erwähnt sein mögen, teilen die Eigentümlichkeit mit einander, daß sie lediglich an Kationen addierbar sind. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu der Fähigkeit der salzartigen Neutralteile, sowohl mit Kationen, wie Anionen Komplexe bilden zu können; so sahen wir z. B. das AgJ im stande, einerseits mit den Kationen Ag das komplexe Kation $[\text{Ag}_2(\text{AgJ})]^{++}$ des Jodsilbernitrats $[\text{Ag}_3\text{J}](\text{NO}_3)_2$, wie andererseits mit dem Anion Jod das komplexe Anion $[(\text{AgJ})\cdot\text{J}]^-$ des Kaliumsilberjodids $\text{K}[\text{AgJ}_2]$ zu bilden.

Es läßt sich daraus schließen, daß die salzartigen Neutralteile sowohl positivierend, wie negativierend wirken können, während bei den einfachen Neutralteilen nur einer der beiden Charaktere auftritt.

Daß es nämlich auch negativierende Neutralteile giebt, also solche, die sich an Einzelanionen zur Bildung komplexer Anionen anlagern, läßt sich an einer großen Reihe von Verbindungen erkennen.

Die alkalische Reaktion der löslichen gelben Chromate beweist die Schwäche des Ions CrO_4 ; sobald dasselbe jedoch CrO_3 als Neutralteil addiert, entsteht das viel stärkere komplexe Anion $(\text{CrO}_3)\cdot\text{CrO}_4^{--}$, dessen Salze, die Bichromate, durch das Fehlen der Hydrolyse und die größere Löslichkeit vieler Salze (Ca , Sr , Ba , Cu , Ag) diese Zunahme der Elektroaffinität beweisen.

Ganz analog wie die Chromate verhalten sich nun fast alle sauerstoffhaltigen Anionen: das Ion SO_4^{--} verstärkt sich durch Addition von SO_3 zu den Pyrosulfaten mit dem komplexen Anion $[(\text{SO}_3)\cdot\text{SO}_4]^{--}$, dessen größere Stärke gegenüber dem SO_4 in der leichten Löslichkeit des Baryumpyrosulfats gegen die minimale des Baryumsulfats ihren Ausdruck findet. Und so sind alle Pyrosäuren in diesem Sinne aufzufassen. Die Dithionate sind komplexe Sulfationen mit dem Neutralteil SO_2 : auch das Baryumdithionat BaS_2O_6 ist leicht löslich.

¹ Ogg, *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 27, 285.

Das äußerst schwache Ion der Kieselsäure hat ein entsprechend großes Bestreben, sich durch Addition von Neutralteilen zu verstärken, SiO_3^{--} addiert SiO_2 unter Bildung von Polysilikaten mannigfachster Art, es addiert Wolframtrioxyd, Bortrioxyd unter Bildung komplexer Anionen, deren Salze durch ihre Nichthydrolysierbarkeit und Löslichkeit die Stärkung der Elektroaffinität der komplexen gegen das Einzelion auf das deutlichste darlegen.

Auch hier zeigt sich wieder, daß die Schwäche der Ionen sowohl ihr Bestreben, Neutralteile, wie Einzelionen eines Komplexes zu bilden, bestimmt. Die Anionen der Kieselsäure, Borsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure sind sämtlich so schwach, daß ihre normalen Salze alkalisch reagieren, also hydrolysiert sind. Die Existenz der entsprechenden Polysäuren, die offenbar nichts anderes als sozusagen selbstkomplexe Ionen sind, kommt in der komplizierten Zusammensetzung der vielen bekannten Salzreihen dieser Säuren zum Ausdruck.

Aus der Unzahl der komplizierten anorganischen Säuren seien nur die Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäuren und die Kieselwolframsäuren hervorgehoben, in denen ein resp. mehrere MoO_3 und WO_3 , analog dem NH_3 in den Amminsalzen, die Rolle des Neutralteiles im komplexen Anion übernehmen.

Auch die durch Mannit- oder Glycerinaddition bis zur Titrierbarkeit verstärkte Borsäure¹ gehört in diese Kategorie komplexer Säuren.

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen und alle Anionen der Sauerstoff- und Sulfosäuren als Komplexe betrachten, in denen der Sauerstoff, resp. Schwefel den Neutralteil darstellt, durch dessen Addition die schwachen Einzelionen verstärkt werden. Es steht damit im Einklang, daß die stärksten, weil einwertigen Anionen F, Cl, Br, J, Cy als solche bereits beständige und lösliche Elektrolyte bilden können, die schwächeren zweiwertigen O, S, Se, Te bilden in Wasser hydrolysierte oder unlösliche Verbindungen, werden jedoch durch Addition von Sauerstoff oder Schwefel als Neutralteil zu verhältnismäßig starken (komplexen) Anionen, deren Stärke übrigens mit der Anzahl der addierten Neutralatome wächst, wie das Beispiel der schwefligen und Schwefelsäure neben vielen anderen bestätigt. Es wird durch eine solche Auffassung verständlich, weshalb die Wertig-

¹ KLEIN, *Bull. Soc. Chim.* (1878) 29, 195; COPAUX, *Compt. rend.* (1896) 127, 756.

keit der Sauerstoffsäuren der Wertigkeit der entsprechenden sauerstofffreien Säuren fast immer gleich ist. Die Sauerstoffsäuren der Halogene sind sämtlich, bis auf die Überjodsäure, einwertig, die der Schwefelgruppe sind sämtlich zweiwertig, die der Stickstoffgruppe meist dreiwertig. Bei letzteren Säuren wirkt die Abneigung der Atome gegen eine Häufung der Ladungen zur Bildung von Pyrosäuren unter Verminderung der an einem Atom haftenden Ladungen. Das tritt noch stärker bei den Sauerstoffsäuren der vierwertigen Elemente hervor, die fast ausschließlich zweiwertige Pyrosäuren bilden. Auch die Polysulfide der Alkalien, wie K_2S_2 , K_2S_3 , K_2S_4 , K_2S_5 , dürften als durch S-Addition verstärkte Sulfide aufzufassen sein, gerade so wie die Existenz der Verbindungen $K[Br_3]^-$, $K[(J_2)J]^-$ ein wegen der Stärke der Einzelionen allerdings schwächeres Bestreben zur Komplexbildung der Halogene beweist, welches auch bei dem schwächsten der drei Halogene, dem Jod, deutlich am stärksten vorhanden ist.

Daß die stärksten Einzelionen, die Halogene, durch Sauerstoffaddition zu noch stärkeren Ionen werden, ist offenbar, und so sind in der That die Ionen ClO_3^- , ClO_4^- und die entsprechenden Br- und J-Ionen schon nach der auffallenden Löslichkeit ihrer Salze als die stärksten existierenden Anionen zu betrachten. Daß das Fluor keine Oxysäuren bildet, muß wohl als individuelle Eigentümlichkeit seiner Atomaffinität betrachtet werden, könnte aber auch daher rühren, daß seine Elektroaffinität schon zu groß ist, um sich noch durch Addition stärken zu können. Die dreiwertigen Metalloide B, N, P, Ag, Sb bilden wasserbeständige Verbindungen, in denen sie als Anionen fungieren, nicht selbständig, sondern nur, wenn ihre Elektroaffinität durch O- oder S-Addition gestärkt worden ist.

Entsprechend der Elektroaffinität des in solchen Säuren enthaltenen Einzelions, gestaltet sich dann auch die Stärke des durch Sauerstoffaddition entstandenen komplexen Ions: die Sauerstoffsäuren der Halogene sind die stärksten, die der Schwefelreihe merklich schwächer und noch schwächer die Reihe, welcher Borsäure, Phosphorsäure, Arsensäure angehört.

Dabei liegen dem Vergleich der Elektroaffinitäten die Säureanionen in ihrer maximalen Wertigkeit zu Grunde. Diese maximale Wertigkeit, die erfahrungsgemäß diejenige des Einzelions nach unserer eben entwickelten Auffassung ist, oder, wie man auch sagen kann, diejenige des ihnen charakteristischen metalloiden Elementes, diese maximale Wertigkeit kann in verschiedener Weise verringert werden.

Erstens können bei Nichtersatz aller dissoziierbaren Wasserstoffatome durch starke Kationen die Ionen der sauren Salze entstehen, deren grössere Stärke dem maximalwertigen Ion gegenüber schon oben (S. 478) besprochen wurde.

Zweitens kann durch Wasserabspaltung die Wertigkeit abnehmen, wie dies bei der Phosphorsäure bekannt ist, welche aus $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ die Metaphosphorsäure HPO_3 bildet. Das so resultierende einwertige Metaphosphatanion PO_3^- unterscheidet sich jedoch von den Phosphatanionen wesentlich durch einen Mindergehalt an Wasser. Der Träger der positiven Ladung H_3PO_4 ist grösser als im Metaphosphation PO_3 und hält deshalb aus den oben (S. 475. 476) angeführten Gründen die Ladung fester. Dem entspricht es, daß das Metaphosphation $[\text{PO}_3]^-$ erheblich schwächer als das Dihydrophosphation $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ ist, wie die Löslichkeiten der Salze ersehen lassen. Und so ist allgemein das einwertige Anion der Orthosäure an Stärke überlegen den gleichwertigen Anionen der Pyro- und Metasäuren, welche ja einen geringeren Sauerstoffgehalt besitzen.

Mit dem Metaphosphation PO_3^- bietet einen interessanten Vergleich das Nitration NO_3^- . Auch dieses ist als das Anion einer Metasalpetersäure aufzufassen, deren maximalwertige Orthosäure H_3NO_4 sein würde. Die Nichtexistenzfähigkeit dieser Säure erklärt sich jedenfalls daraus, daß ihr primäres Ion $[\text{H}_3\text{NO}_4]^-$ von übermässiger Stärke sein würde, denn es müßte nach dem eben Gesagten die Elektroaffinität des schon sehr starken NO_3^- -Ions ebenso übertreffen, wie $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ dem Ion PO_3^- überlegen ist. Einem solchen übergroßen Vorrat an freier arbeitsfähiger Energie entspricht eine sehr geringe Stabilität, d. h. die Natur beugt dem Zustandekommen solcher Verbindungen hier durch Dehydratisierung vor, ganz ähnlich wie dies oben (S. 462) bereits auf anderem Gebiete zu Tage trat.

Die erwähnte maximale Wertigkeit der Sauerstoffsäuren eines Elementes, welche mit der Wertigkeit des Elementes identisch zu sein scheint, ist in letzterer vorläufig zwar nur formal begründet, doch erscheint sie auch so schon als ein willkommener Ersatz der gekünstelten valenztheoretischen Konstitutionsformeln. Für deren Konstruktion hat man z. B. im Interesse der Chlorsäure HClO_3 , das Chlor siebenwertig angenommen und ähnliche Wertigkeitshypothesen ad hoc für jedes Element und seine verschiedenen Verbindungsstufen gemacht.

Es zeigen sich also bei der Aufstellung von Konstitutionsformeln für die Sauerstoffsäuren dieselben Schwierigkeiten, wie bei den Molekularverbindungen. Nur für die komplexen Cyanide kann wegen der Fähigkeit der Kohlenstoff- und Stickstoffatome, sich ringförmig zu verketten, die Anzahl der unkontrollierbaren Strukturbilder beliebig vermehrt werden. Es sind aber viele Doppelchloride den Doppelcyaniden in ihrer Zusammensetzung und in ihrem ganzen Verhalten analog. Hier fehlt jede Möglichkeit, ähnliche Formeln zu konstruieren, wenn man nicht willkürliche Annahmen über die Valenzen des Chlors macht. REMSEN¹ hat die Struktur solcher Doppelchloride dadurch gedeutet, daß er die Existenz zweiwertiger Doppelatome des Chlors annahm, ohne bestimmte Ansichten darüber auszusprechen, wie die Atome im Doppelatom gebunden seien. Nimmt man hierfür ebenso wie in den Sauerstoffverbindungen des Chlors dieses als mehrwertig an, so bleibt die Frage, weshalb die Mehrwertigkeit sich nur gegen Metalloide, nie gegen Metalle oder elektrische Ladungen geltend macht. Die konstante Einwertigkeit des Chlors gegen Metalle und gegen die elektrische Ladung steht mit der Einwertigkeit aller Chlorsauerstoffanionen im besten Einklang, wenn man annimmt, daß in ihnen die Sauerstoffatome an die einwertigen Chlorionen in ähnlicher, wenn auch festerer Weise gebunden seien, wie die Wassermolekeln in den Hydraten.

Für die Anzahl der neutralen Molekeln, welche sich an andere oder an Ionen anlagern, scheint ein Zusammenhang mit den Valenzen der Atome gar nicht zu bestehen. Die Atomvalenzen wird man am sichersten bestimmen können aus der Anzahl der elektrischen Ladungen, die sie aufzunehmen im stande sind. Danach müßten die Halogene immer einwertig, der Schwefel immer zweiwertig sein. Indessen ist zu beachten, daß nach solchen Vorstellungen wohl die Variabilität der Valenzen eingeschränkt zu sein scheint, daß aber auch durch sie nicht ermöglicht wird, jedem Atom eine konstante Valenz zuzuschreiben. Quecksilber ist allerdings in den Merkuri- wie in den Merkurosäuren zweiwertig; aber die Ferro- und die Ferriionen sind einatomig, und es muß deshalb das Eisen zwei- und dreiwertig sein. Ähnliches gilt für Kobalt, Mangan, Chrom, Kupfer, Gold, Platin.

¹ *Amer. Chem. Journ.* (1889) 11, 291.

4. Hydrate.

Außer den salzartigen Neutralteilen haben wir im Vorhergehenden einfache kennen gelernt, welche letztere sich je nach ihrem positiven oder negativen Charakter nur zur Verstärkung von Kationen oder von Anionen eignen, während die ersteren, wie gezeigt, sowohl komplexe Kationen wie Anionen zu bilden vermögen. In diese erstere Kategorie gehört nun noch ein Neutralteil, der wegen seiner allgemeinen Bedeutung eine besondere Behandlung verdient, nämlich das Wasser.

Man erkennt sofort, daß das Wasser ein besonders geeigneter Stoff ist, um die Rolle eines Neutralteiles zu übernehmen, da es aus den zwei schwachen Ionen H^+ und OH^- besteht. Und in der That würde es nach den obigen Betrachtungen im höchsten Grade wunderbar sein, wenn das Wasser nicht besonders häufig als Neutralteil komplexer Ionen, also in Gestalt von Hydrationen aufträte.

Einen ersten Beleg für die Existenz solcher hydratisierter Ionen können die Betrachtungen von Wanderungsgeschwindigkeiten gewisser Ionen bilden. So ist neuerdings von EULER¹ und schon früher von BREDIG² die Erfahrung, daß Cl, Br, J als Ionen gleich schnell wandern, während die neutralen Molekeln mit sehr verschiedener Geschwindigkeit diffundieren, sehr plausibel in dem Sinne gedeutet worden, daß die verschiedenen Ionen mit soviel H_2O vereinigt seien, daß hier die individuelle, für die Diffusionsgeschwindigkeit maßgebende Masse des Halogens nicht mehr zur Geltung kommt. Wenn man bedenkt, daß nach den Arbeiten OSTWALD's und BREDIG's³ die Wanderungsgeschwindigkeit zusammengesetzter Ionen eine ausgeprägte Funktion der Zahl und Masse ihrer Atome ist, so liegt es nahe, diese Beziehung auch für die scheinbar einfachen, elementaren Ionen als gültig anzunehmen. Danach wäre z. B. zu erwarten, daß die Reihenfolge der zunehmenden Atomgewichte Lithium, Natrium, Kalium auch die Reihenfolge der abnehmenden Wanderungsgeschwindigkeiten sei; es ist jedoch gerade das Umgekehrte der Fall: das schwerste Atom Kalium wandert trotz seines ebenfalls größten Atomvolumens am schnellsten, das Lithium

¹ *Wied. Ann.* (1897) **63**, 273. Schon früher wurden mehrfach Hydrationen angenommen, vergl. darüber OSTWALD, *Lehrb. d. allgem. Chem.* (2. Aufl., Leipzig 1893) **2**, 1, 801.

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **13**, 262.

³ Ebendasselbst **13**, 191—288.

am langsamsten. Nimmt man als Grund dafür eine Hydratation der Ionen an, so müßte das Lithium erheblich stärker als Natrium, und dieses als Kalium hydratisiert sein. Eine solche Verschiedenheit des Hydratationsgrades müßte ihrerseits nach den obigen Entwicklungen mit der verschiedenen Stärke der Ionen in Zusammenhang stehen, indem das schwächste Ion das größte Additionsvermögen (= Bestreben, sich zu verstärken) besitzen wird. In der That ist das Lithium ein schwächeres Ion als Natrium, und das Kalium stärker als beide, was sich ohne Belege im einzelnen schon aus ihrem gesamten chemischen Verhalten bestätigt. Es darf nun nicht umgekehrt geschlossen werden, daß alle schwachen Ionen hydrationsfähig sind; dies geht bereits daraus hervor, daß die schwachen Ionen H^+ und OH^- — nach ihrer großen Wanderungsgeschwindigkeit zu schließen — nicht hydratisiert sind, so daß wir jedenfalls die Hydrationsfähigkeit als eine individuelle Eigenschaft der stofflichen Natur der Ionen zu betrachten haben.

Viel augenfälliger als in den Wanderungsgeschwindigkeiten tritt uns aber die Wasseradditionsfähigkeit der Ionen in der Existenz fester Salzhydrate entgegen. Allerdings ist ein Salzhydrat nicht in dem Sinne aufzufassen, daß seine Zusammensetzung quantitativ diejenige seiner Ionen darstellt; denn es ist bekannt, daß aus ein und derselben Lösung bei identischen äußeren Bedingungen (Temperatur etc.) verschiedene Hydrate sich abscheiden können, während vor der Abscheidung die Ionen in der Lösung sicher in einem eindeutig bestimmten (Hydrations-) Zustand vorhanden sind. Es ist deshalb sehr wohl möglich, daß sich auch aus hydratisierten Ionen ein anhydrisches Salz abscheidet, so daß die Abwesenheit von Krystallwasser nicht gegen die Existenz von Ionenhydraten spricht. Dagegen erscheint die Existenz von hydratischen Krystallen als ein Beleg für die Existenz hydratisierter Ionen.

Da das Wasser einen völlig neutralen Charakter besitzt, so kann es, wie alle salzartigen dissoziationsfähigen Neutralteile, sich ebensowohl an Anionen wie an Kationen addieren, um mit ihnen komplexe Hydrationen zu bilden. Da, wie oben gezeigt, die Tendenz der Einzelionen zur Komplexbildung mit ihrer Schwäche steigt, so würden wir bei den Salzen schwacher Ionen in besonderem Maße Hydratisierung und demnach das Vorhandensein von Krystallwasser zu suchen haben. Letzteres wird nun in ausgedehntem Maße durch die Erfahrung bestätigt.

Während nämlich von den Kationen die starken Alkalien vorwiegend anhydrische Salze bilden, zeigen die schwächeren alkalischen Erden schon ein ausgeprägtes Bestreben zur Krystallwasserbindung, indem die überwiegende Mehrzahl ihrer Salze hydratisch ist; bei den noch schwächeren dreiwertigen Metallen, wie Aluminium, Ferri, Chromi etc., ist der Reichtum ihrer Salze an Krystallwasser bekannt, und es ist bemerkenswert, daß auch häufig die Salze der höheren Wertigkeitsstufe¹ eines Metalles mehr Krystallwasser enthalten, als die der niedrigeren (z. B. $\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$). Analoges zeigt sich bei Betrachtung der Anionen. Auch hier disponieren die schwächeren in ihren Salzen mehr als die stärkeren zur Hydratbildung. So bildet das Natrium mit dem starken Anion NO_3^- kein Hydrat, mit dem weniger starken Cl^- ein wenigstens unterhalb -10° beständiges, mit $2\text{H}_2\text{O}$, mit Br^- - und J^- -Hydrate, die auch bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, und mit SO_4^{--} ein bis $+33^\circ$ beständiges Hydrat von $10\text{H}_2\text{O}$.

Eine exaktere Beurteilung der Tendenz der Salze, Krystallwasser zu binden, als es die Existenzfähigkeit dieses oder jenes Hydrats ist, dürfte die Kenntnis ihrer Krystallwassertensionen² ermöglichen, die für einige Fälle von MÜLLER-ERZBACH,³ FROWEN⁴ u. a. gemessen ist. Aus dem vorliegenden Versuchsmaterial läßt sich aber wenig Vergleichbares beibringen. Die Beobachtung, daß das höchste ZnSO_4 -Hydrat einen höheren relativen Dampfdruck (0.68 bei 30°) als das CuSO_4 -Hydrat (0.36 bei 33°) besitzt,² ist eine der wenigen für unseren Zweck verwertbaren; sie spricht in der That im erwarteten Sinne dafür, daß das schwächere Kupfer das Hydratwasser fester hält, als das stärkere Zink.

Dem läßt sich noch eine Messung über die Dissoziationsspannung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ anreihen, welche den relativen Wasserdampfdruck zu 0.84 bei 32° 6 ergibt. Danach entläßt also das stärkste dieser Kationen, das Natrium, das Krystallwasser mit der größten Leichtigkeit. Dagegen ist die relative Wassertension des $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.55 bei 30°) kleiner, als die des Zinksulfats, trotzdem nach der Zersetzungsspannung Mg stärker als Zn ist. Die Benutz-

¹ Über den Zusammenhang von Wertigkeit und Stärke der Ionen vergl. S. 476.

² Vergl. das analoge oben (S. 483) bezüglich des NH_3 -Druckes Gesagte.

³ MÜLLER-ERZBACH, insbesondere *Zeitschr. phys. Chem.* (1896) 19, 135 und 21, 545.

⁴ Ebendasselbst (1887) 1, 5.

barkeit der Maximaltensionen für die Beurteilung der Wasserbindungstendenz wird jedoch bei Salzen, die verschiedene Hydrationsstufe besitzen, sowie überhaupt, beeinträchtigt durch die notwendig werdenden hypothetischen Annahmen darüber, welche der Hydrationsstufen, sowie welche Temperaturen vergleichbar sind.

Betrachtet man etwa die relativen Tensionen (r. D.) der Chloride von Calcium, Strontium, Baryum, über die ebenfalls Messungen der genannten Autoren vorliegen, so ergeben die Hydrate mit je $2\text{H}_2\text{O}$ und die mit je $6\text{H}_2\text{O}$ die zu erwartende Reihenfolge:

	r. D.		r. D.
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 0.05 (15°)	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 0.19 (15°)
$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. —	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 0.26 (15°)
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 0.19 (18°)	$\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. —

indem vom Baryum zum Calcium die Stärke und die relative Tension abnimmt, also die Wasserbindungstendenz wächst. Würde man jedoch die höchsten bekannten Hydrate vergleichen, so fiel das Baryumchlorid mit $2\text{H}_2\text{O}$ aus der Reihe der 6 fachen Hydrate; die Reihe würde aber zweifellos wiederhergestellt werden¹ für ein bisher unbekanntes Hydrat $\text{BaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, so daß man hiernach schließen könnte, daß für die Elemente einer natürlichen Gruppe gleichzahlige Hydrate analoger Salze vergleichbar seien.

Im allgemeinen erlaubt also auch die Existenz oder Nichtexistenz von Salzhydraten einen wenigstens qualitativen Schluß auf die geringere oder größere Elektroaffinität der Anionen und Kationen. Wendet man nun die bisher gefundenen Kriterien für die Elektroaffinität auf den Ionenbildner NH_4 , das Ammonium, an, so ergibt sich übereinstimmend, daß dasselbe als ein Ion von der (ungefähren) großen Stärke des Kaliums zu betrachten ist. Löslichkeiten und Dissoziationsgrade der Ammonium- und Kaliumsalze zeigen keine nennenswerten Unterschiede, ja auffallende Ähnlichkeiten, der Mangel an Fähigkeit zur Bildung komplexer Kationen und insbesondere von Hydraten ist ebenfalls bei K und NH_4 übereinstimmend, so daß über die Stärke des NH_4 kein Zweifel bestehen kann. Damit scheint im Widerspruch zu sein die geringe Ionenkonzentration der Ammoniaklösungen, welche das Ammoniumhydroxyd als eine sehr schwache Base charakterisieren. Dies ist jedoch nur scheinbar, weil nämlich

¹ In der Regel, aber nicht ausnahmslos ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) zeigen die höheren Hydrate eines Salzes einen höheren Dampfdruck, vergl. van't Hoff, *Vorlesungen* 1, 61 (Braunsch. 1898).

Ammoniaklösungen die Hauptmenge des Ammoniaks nicht in Form von NH_4OH , sondern von NH_3 enthalten dürften, und deshalb auch bei vollständiger Ionenspaltung des NH_4OH die Konzentration der NH_4^+ -Ionen nur klein sein kann. Diese schon früher von KÜSTER und von HANTZSCH¹ geäußerte Annahme gedenken wir demnächst an anderem Orte durch entsprechende Messungen zu belegen.

Es dürfte hier am Platze sein, noch kurz auf das Verhältnis der Anschauungen von WERNER über die Konstitution der Ammoniakverbindungen zu den dargelegten unsrigen einzugehen.

WERNER hat gezeigt, daß sich Ammoniakverbindungen und Hydrate einheitlich auffassen lassen, und daß ihre Bildung in nahem Zusammenhange mit der Dissoziations- und Ionenbildungsfähigkeit steht. Unsere Ausführungen zeigen darüber hinaus, daß diese Körperklasse zu derjenigen der komplexen Verbindungen gehört. Der wesentliche Unterschied zwischen Hydraten und Ammoniakaten, den wir weiter erkannt haben, ist der, daß sich das NH_3 infolge seines einheitlich positiven und positivierenden Charakters nur an Kationen anzulagern vermag, während das indifferente H_2O sich ebensowohl an Anionen wie Kationen addieren kann. Es ist danach einleuchtend, daß die Hydrate der aus Kation + Anion bestehenden Salze eine erheblich größere Mannigfaltigkeit zeigen müssen, als die Ammoniakate, zumal es wegen der viel größeren Zahl schwacher (additionsgeneigter) Anionen gegenüber den Kationen sehr viel mehr Hydrate geben wird, bei denen die Wasseraddition auf Rechnung des Anions kommt. Es ist nach dieser Auffassung bereits vorauszusehen, daß in der viel kleineren Gruppe der Salze mit schwachen NH_3 -additionsfähigen Kationen sich leichter gewisse Regelmäßigkeiten für ihre Konstitution ergeben werden, als dies für den Aufbau der komplexen Verbindungen im allgemeinen möglich ist.

Es ist zu erhoffen, daß auf Grund der entwickelten Anschauungen über das Wesen der Komplexität sich in der Folge für die Systematik aller komplexen Verbindungen einheitliche Gesichtspunkte ergeben werden, welche ihre verschiedenartigen Typen formal ebenso zu beherrschen ermöglichen, wie es die WERNER'sche Auffassung für eine Reihe von Ammoniakaten leistet. Die inneren Gründe, welche der bisher wesentlich formalen WERNER'schen Systematik

¹ HANTZSCH und DAVIDSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1898) **31**, 1616; siehe auch Dissertation DAVIDSON (Würzburg 1898), Seite 59 ff.

noch mangeln, dürften ebenfalls von einer Weiterentwicklung unserer Anschauungen zu erwarten sein, welche die von WERNER behandelten Verbindungen als ein kleines Gebiet im großen Bereiche der komplexen Verbindungen in sich schließen.

Aus den vorstehenden Erörterungen ergibt sich, von wie großer Bedeutung für die Charakteristik der anorganischen Elemente ihre Fähigkeit ist, elektrische Ladungen aufzunehmen, und wie die Unterschiede in dieser Fähigkeit ihre wechselnde Neigung erklären und voraussehen lassen, Molekularverbindungen zu bilden. Es dürfte jedenfalls als ein Vorzug dieser Betrachtungsweise gelten, daß sie ermöglicht, das ungeheure Gebiet der Molekularverbindungen systematisch zu behandeln, und namentlich in Zusammenhang zu bringen mit den übrigen charakteristischen Eigenschaften der chemischen Elemente.

Die typische Fähigkeit der anorganischen Verbindungen, im Gegensatz zu den organischen, Ionen zu bilden, bedingt offenbar alle charakteristischen Unterschiede zwischen diesen beiden Gebieten der Chemie. Als solche ist vor allem der ungeheure Geschwindigkeitsunterschied im Verlaufe anorganischer und organischer Reaktionen hervorzuheben. Es braucht hier nur auf die Geschwindigkeitsunterschiede der scheinbar vollständig analogen Salz- und Esterbildung hingewiesen zu werden, um daran zu erinnern, daß alle Reaktionen, in denen meßbare Ionenmengen ins Spiel kommen, mit meist unmeßbar großen Geschwindigkeiten verlaufen. Es ist hiernach sehr wohl denkbar, daß überhaupt jede Reaktionsfähigkeit an die Möglichkeit einer Ionenbildung gebunden ist, und die große Langsamkeit der organischen Reaktionen nur darauf beruht, daß ihre elektrolytische Dissoziationsfähigkeit eine äußerst geringe ist. Es giebt in der That auch von beiden Seiten her Übergangsfälle, so bei anorganischen Reaktionen solche zwischen relativ schwachen Ionenbildnern ($\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$), bei organischen zwischen relativ starken Ionenbildnern, wie die oben (S. 470. 471) besprochenen Alkylhaloide und die von HANTZSCH¹ entdeckten interessanten Isomerisationsfälle, z. B. des dissoziierten Isonitroäthans in undissoziiertes Nitroäthan.

Während in diesen Fällen die Möglichkeit der Ionenbildung die leichte Umlagerung der Isomeren bedingt, ist umgekehrt die schein-

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1899) **32**, 575.

bar unbegrenzte Beständigkeit anderer Isomeren nur dadurch zu erklären, daß dort die Möglichkeit der Ionenbildung verschwindend klein ist. Da die verschiedenen Isomeren sich durch ihren Inhalt an freier Energie unterscheiden, so sollte nur dasjenige mit dem geringeren Energieinhalt beständig sein, und die anderen sich von selbst in dieses umlagern.

Daß trotzdem Isomere neben einander beständig erscheinen, ist nur so zu deuten, daß ihre Umwandlungsgeschwindigkeit — wegen verschwindender Möglichkeit zur Ionenbildung — ebenfalls verschwindend gering ist. Andererseits ist das fast vollständige Fehlen von Isomeren bei anorganischen Verbindungen dadurch notwendig, daß die labile Modifikation Ionen bildet und diese mit der großen Geschwindigkeit der Ionenreaktionen zur stabilen Modifikation zusammentreten. Schon die notwendige größere Löslichkeit der labilen Modifikation, und damit ihrer Ionen, bedingt, daß die Umwandlung nur in der Richtung zur stabilen Modifikation als derjenigen von geringerer Löslichkeit erfolgt.

Wegen der mangelnden Elektroaffinität der organischen Verbindungen und der hierdurch ermöglichten großen Mannigfaltigkeit der Isomeren konnte eine befriedigende Systematik der organischen Verbindungen allein auf Grund der Valenz- und Strukturtheorie geschaffen werden, während diese Theorien für die anorganische Systematik so gut wie vollständig versagen. Diese Systematik läßt sich jedoch gerade auf Grund der nach dem Obigen so charakteristischen Größe der Elektroaffinität in weitem Umfange erreichen. Die Grundanschauungen liegen ja bereits in der ersten chemischen Systematik, der elektrochemischen Theorie von **BERZELIUS**, deren Durchführung aber an dem Mangel quantitativer Kenntnis der maßgebenden Faktoren scheiterte.

Da nun die neuere Entwicklung der physikalischen Chemie zu einem Teil bereits diese quantitative Kenntnis von Haftintensität und chemischer Affinität geliefert, und die oben nachgewiesenen Beziehungen derselben zu anderen physikalischen Eigenschaften die Möglichkeit zeigen, vollständigere Kenntnisse zu erlangen, scheint es lohnend, eine neue Systematik auf dieser Grundlage zu versuchen.

Das periodische System der Elemente wird sich, wie schon oft, so auch hier, als zweckmäßiger Führer im Gebiet der Elemente erweisen.

Betrachten wir nämlich die Horizontalreihen des Systems, so finden wir in jeder von ihnen eine Abnahme der Affinität zur

positiven Ionenladung. Das Lithium besitzt als Alkalimetall eine zwar nicht gemessene, aber nach allen übrigen Verhältnissen sehr erhebliche Tendenz zur Aufnahme positiver Ladung. Weit kleiner ist dieselbe Tendenz beim Beryllium, dessen Salze schon teilweise hydrolytisch gespalten sind.¹ Beim Bor ist der positive Charakter schon so schwach, daß z. B. das Trichlorid vollkommen hydrolytisch zersetzt wird. Parallel dieser Abnahme an Haftintensität der positiven Ladung geht hier, wie stets, eine Zunahme der Affinität zur negativen Ladung. Bor als solches ist zwar in Form von Anionen in Lösung nicht bekannt, wohl aber zeigt es eine, wenn auch kleine Aufnahmefähigkeit für die negative Ladung, wenn diese Fähigkeit durch Sauerstoff (siehe S. 486) wie in der Borsäure verstärkt wird. Es folgen nun im Kohlenstoff und Stickstoff zwei Elemente, deren wachsende Affinität zur negativen Ladung sich in zunehmender Stärke ihrer Sauerstoffanionen ausspricht. Auch ist die Ersetzbarkeit eines Teiles oder aller Wasserstoffatome durch starkpositive Metalle wie die Alkalien im NH_3 weit leichter als im CH_4 , ein Beweis dafür, daß der Stickstoff bereits einen negativeren Charakter als der Kohlenstoff besitzt. Vielleicht ist das indifferente Verhalten, d. h. die Abneigung gegen jegliche Ionenladung des letzteren darauf zurückzuführen, daß er wegen seiner mittleren Stellung keine der beiden Ladungen bevorzugt.² Sauerstoff und Fluor sind Elemente von ausgesprochener Elektronegativität, die beim Fluor ihren Gipfel erreicht, während die Aufnahmefähigkeit für positive Ladungen verschwunden ist. In den tieferen Horizontalreihen findet sich eine ganz analoge Abstufung der Eigenschaften, wobei aber doch Unterschiede sich einstellen, welche aus dem Gang der Elektroaffinität in den Vertikalreihen resultieren. In diesen nämlich findet sich eine Zunahme des positiven Charakters bei

¹ LEBEAU, *Compt. rend.* (1898) 126, 1272 (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 570 Ref.).

² Es ist bemerkenswert, daß offenbar der Kohlenstoff durch Verbindung mit Elementen von ausgesprochener Elektroaffinität Radikale der entsprechenden Elektroaffinität zu bilden im stande ist. So erzeugt die Anhäufung von H-Atomen positivierende, die von O-Atomen negativierende Radikale. Der negative Charakter der Phenylgruppe und der ungesättigten Radikale (HENRICH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* [1899] 32, 668) spricht dafür, daß Kohlenstoff allein größere — Elektroaffinität besitzt, die jedoch durch den positivierenden Einfluß des Wasserstoffes in den gesättigten Radikalen überwogen wird. Als negatives Element fungiert der Kohlenstoff ja auch in den Karbiden. Eine mittlere Anzahl von Wasserstoffatomen giebt dem Kohlenstoff das charakteristische neutrale Gepräge.

steigendem Atomgewicht in den Reihen Li, Na, K, Rb, Cs; Be, Mg, Ca, Sr, Ba; C, Si, Ti, Zr; N, P, As, Sb; O, S, Se, Te; F, Cl, Br, J. Besonders bei der letzteren Gruppe ist die Abnahme der Negativität aus den Messungen der Haftintensität deutlich zu erkennen, während für die vorhergehenden Gruppen solche direkte Messungen noch fehlen, jedoch durch die Betrachtung der Löslichkeiten, der Stärke ihrer Säuren und des gesamten chemischen Verhaltens vollgültig ersetzt werden.

Die Zunahme der Positivität in diesen vertikalen Hauptreihen bedingt, daß im allgemeinen in den Horizontalreihen sich die Neutralitätsgrenze der beiden (+ und -) Elektroaffinitäten gegen die erste Horizontalreihe nach rechts verschiebt. Indessen tritt in den vertikalen Nebenreihen Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg umgekehrt eine deutliche Abnahme der Positivität bei steigendem Atomgewicht zu Tage, die aber gegen die vorerwähnte Regel wenig ins Gewicht fällt.

Da also die Neutralitätsgrenze, oder das Bereich der Kationen oder Anionen bildenden Elemente in der ersten Horizontalreihe in der Mitte liegt, in den tieferen nach rechts vorrückt, so ergibt sich ein Überwiegen an Zahl der elementaren Kationen gegen die elementaren Anionen, und es sind z. B. die Elemente der untersten Horizontalreihe durchweg von metallischem Charakter, d. h. im stande, selbständig oder in Verbindung mit anderen Elementen als Kationen zu fungieren.

Es ist nun auffällig und bemerkenswert, daß auch in Bezug auf Stärke die elementaren Kationen; den elementaren Anionen überlegen zu sein scheinen. Denn während z. B. die Alkalimetalle im stande sind, selbst mit den schwächsten Anionen Salze von hoher Ionenlöslichkeit zu bilden, giebt es unter den elementaren Anionen keines, welches mit fast allen, nämlich auch den schwächsten Kationen starke Elektrolyte bildet, indem die stärksten elementaren Anionen, Fluor und Chlor, eine große Reihe schwer löslicher oder wenig dissoziierter Salze bilden, was auch mit der Größe der Zersetzungsspannungen im Einklang steht.

Diese Thatsache läßt sich vielleicht in der Weise deuten, daß die Atomaffinität der elementaren Kationen viel geringer anzuschlagen ist, als die der Anionen, was sich darin ausspricht, daß die Metalle, wie bekannt, einatomige Molekeln bilden, während die metalloiden Molekeln durchweg mehratomig sind. Bei der Bildung von Anionen muß daher der Ladungsaufnahme die Spaltung der Molekel

vorhergehen, bei der Bildung der Kationen dagegen ist kein Energieaufwand nötig, um die Molekel ladungsbereit zu machen.

Die Chemie der zusammengesetzten Ionen wird sich entsprechend den oben dargelegten Beziehungen in die Systematik der Elementarionen einordnen. Um diese letztere vollständig zu erreichen, bedarf es einer genauen Durchmusterung des schon vorhandenen Materiales in Bezug auf die Haftintensitäten, Löslichkeiten, Komplex- und Hydratbildungen, und der Ausfüllung der mannigfachen, noch vorhandenen Lücken.

Schon nach dem bisher vorliegenden Material darf man hierbei interessante und wichtige Aufschlüsse über den Wirkungsgrad der verschiedenen Neutralteile erwarten, die sich den verschiedenen elementaren Ionen zu addieren vermögen.

Eine spezielle Ausföhrung dieser Aufgaben soll den Gegenstand einer ausföhrlichen Darstellung bilden.

Breslau und Braunschweig.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1899.

— . . . —

Berichtigungen.

Band 20, Heft 1.

- S. 62 Z. 8 v. u. lies $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Cl}_2$ statt $\text{Pt}(\text{SeAe}_2)_2\text{Cl}_2\text{O}$.
S. 64 Z. 20 v. u. lies Löndahl statt Lindahl.
S. 64 Z. 20 v. u. lies 27 statt 27.
S. 65 Z. 18 v. o. lies $\text{PtSeAe}_2\text{SAe}_2\text{Cl}_2$ statt PtSeAe_2 , SeAe_2Cl_2 .
S. 66 Z. 10 v. o. lies **Kullgren** statt **Kullyren**.
S. 66 Z. 11 v. o. lies till statt tin.
S. 68 Z. 20 v. u. lies **Thalénit** statt **Tholénit**.
S. 68 Z. 12 v. u. lies **Försling** statt **Jörsling**.
S. 68 Z. 12 v. u. lies till statt tin.
S. 69 Z. 9 v. o. lies **Långban** statt **Långban**.
S. 69 Z. 10 v. o. lies **Förhandl** statt **Förkandl**.
S. 69 Z. 12 v. o. lies **MnO**, **MgO** statt **MnO.MgO**.
S. 69 Z. 2 v. u. lies **Sala** statt **Salk**.
S. 70 Z. 1 v. o. lies **Petrén** statt **Petrin**.
S. 70 Z. 7 v. o. lies Dalarne statt Dolarne.
S. 70 Z. 8 v. o. lies **Ransätit** statt **Ransälit**.
S. 70 Z. 12 v. o. lies **Högbom** statt **Hoybom**.
S. 70 Z. 12 v. u. lies **Holmquist** statt **Holmispisc**.

Palmaer.

Band 20, Heft 3.

- S. 238 Z. 11 v. o. lies — ein Gemenge von Antimontetraoxyd und —
statt — ein Gemenge von Antimontrioxyd und —.
-

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefasst werden. — Ein Band kostet M. 12.—. Postzeitungskarte 1899 No. 8378.

Anzeigen.

Anzeigen 40 Pf. die durchlaufende Petitzelle Raum. Bei größeren Anzeigen und Wiederholungen bedeutende Ermäßigung. Annahme durch die Verlagsbuchhandlung Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34, sowie bei allen Annoncen-Expeditionen.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Repetitorium der Chemie von Prof. Dr. Carl Arnold (Hannover). Neunte, verbesserte und ergänzte Auflage. 1899. Gebunden M. 7.—.

Vollständiger Abriss der anorganischen Chemie. Von Dr. Vincenz Wachter, kgl. Reallehrer in Nördlingen. 1897. M. 2.—.

Spezielle Methoden der Analyse. Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie. Von G. Krüss. Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage. Mit 35 Abbildungen im Text. 1898. M. 3.50.

Physikalisch-chemische Methoden von Dr. J. Traube, Privatdozent an der technischen Hochschule zu Berlin. Mit 97 Abbildungen im Text. 1898. M. 5.—.

Colorimetrie und quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie. Von Professor Dr. G. Krüss (München) und Dr. Hugo Krüss (Hamburg). Mit 84 Abbildungen im Text und 6 Tafeln. 1891. M. 8.—.

Anleitung zur mikrochemischen Analyse. Von Prof. Dr. H. Behrens (Delft). Mit einem Vorwort von Professor S. Hoogewerk. Mit 92 Figuren im Text. 1896. M. 6.—, gebunden M. 7.—.

Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Von Prof. Dr. H. Behrens (Delft). 1. Heft. (Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde.) Mit 49 Figuren im Text. 1896. M. 2.—. II. Heft. (Die wichtigsten Faserstoffe.) Mit 18 Figuren im Text und drei Tafeln in Farbendruck. 1896. M. 5.—. III. Heft. (Aromatische Amine.) Mit 77 Figuren im Text. 1896. M. 4.50. IV. Heft. (Karbamide und Karbonsäuren.) Mit 94 Figuren im Text. 1897. M. 4.50.

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien von Prof. Dr. Lassar-Cohn (Königsberg). Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 42 Figuren im Text. 1893. M. 7.50.

Die Hauptthatsachen der Chemie. Für das Bedürfnis des Mediziners sowie als Leitfaden für den Unterricht zusammengestellt von Prof. Dr. Erich Harnack (Halle). Zweite, neu bearbeitete Auflage. 1897. Gebunden M. 2.50.

Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln etc. von Dr. Fritz Eisner. Sechste, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 169 Abbildungen im Text. 1896. M. 12.50, gebunden M. 14.50.

Handbuch der organischen Chemie. Von Prof. Dr. F. Bellsteln (St. Petersburg). Dritte Auflage. Band I. (Einleitung — Die Fettreihe.) 1893. M. 45.—, geb. M. 49.—. Band II. (Aromatische Reihe. I.) 1896. M. 68.—, geb. M. 68.—. Band III. (Aromatische Reihe.) 1897. M. 28.80, geb. M. 32.80. — Fortsetzung in Lieferungen zum Preise von je M. 1.80. Ausführlicher Prospekt steht zu Diensten.

Technik der Experimentalchemie. Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente für Lehrer und Studierende sowie zum Selbstunterricht. Von Prof. Dr. Rudolf Arendt. Zweite, umgearbeitete Auflage. Ein Band mit 780 Abbildungen und einer Figurentafel. 1892. M. 20.—, gebunden M. 22.50.

Elemente der Experimentalchemie. Geordnet nach den Grundsätzen von Prof. Dr. Rud. Arendt. Herausgegeben von J. F. Herding und O. Hahn. 1898. M. 1.—.

Chemisches Centralblatt. Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie. Redaktion: Prof. Dr. Rudolf Arendt. Wird von 1897 ab von der Deutschen chemischen Gesellschaft herausgegeben. Die Preise der früheren Bände habe ich besonders herabgesetzt und liefere z. B. Jahrgang 1894—96 (6 Bände) für M. 80.— statt 180.—, 1889—93 (10 Bände) für M. 80.— statt 300.—, 1889—96 (16 Bände) für M. 120.— statt 480.—, einzelne Bände aus 1889—93 für M. 10.— statt 30.—, aus 1894—96 für M. 15.— statt 30.—.

Verlag von **H. Bechhold, Frankfurt a. M.**

Soeben erschienen:

Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate

Ein Leitfaden für den praktischen Unterricht in der

anorganischen Chemie

von Professor Dr. **Hugo Erdmann.**

II. vermehrte und verbesserte Auflage. Preis gebd. Mk. 2.50.

Verlag von **Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.**

Im Juni 1899 beginnt zu erscheinen:

Lexikon
der
Kohlenstoff-Verbindungen

von

Dr. M. M. Richter.

Zweite Auflage der „Tabellen der Kohlenstoff-Verbindungen nach deren empirischer Zusammenstellung geordnet“.

Ca. 35 Lieferungen im Format von „Beilstein“ zu je M. 1.80.

Ausführlichen Prospekt bitte zu verlangen.

Dr. Heinr. König & Co.

Leipzig-Plagwitz

Chemische Fabrik

empfehlen als Specialität:

Chemisch reine organische und anorganische Präparate

und übernehmen auf Wunsch

die Darstellung neuer Präparate.

Complete Einrichtung ganzer Laboratorien.

Alleinige Vertreter für die Vereinigten Staaten:

Richards & Co. Limited, New York und Chicago.

Hierzu eine Beilage der Verlagsbuchhandlung **Leopold Voss in Hamburg.**

Druck von Meuzger & Wittig in Leipzig.

11/18/76

